



ÚSTAV PETROLOGIE A STRUKTURNÍ GEOLOGIE  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

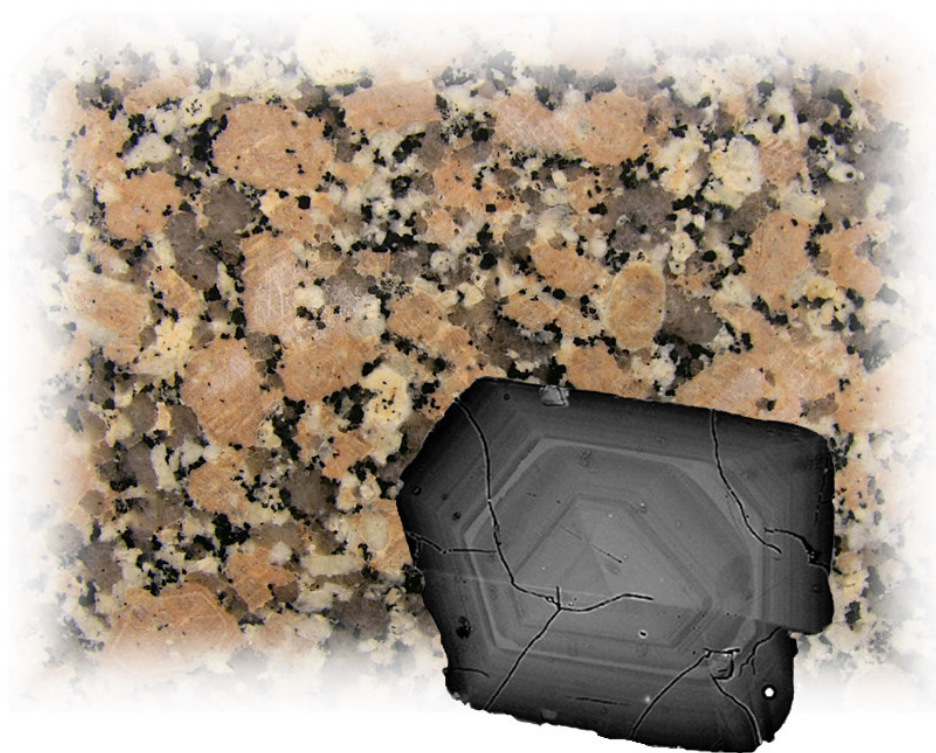


# **Fyzikálně chemické teorie a modelování vzniku textur v magmatických horninách**

(Physicochemical theories and modeling of origin of igneous textures)

Bakalářská práce

**Václav Špillar**



Vedoucí práce: **Mgr. David Dolejš, Ph.D.**

Praha 2009



Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a pouze s použitím citované literatury.

V Jablonci nad Nisou, srpen 2009,

Václav Špillar

---

**Obrázek na titulní straně:** liberecký granit a vložená fotografie zonálního zrna plagioklasu upravená z práce Ruprecht & Wörner (2007).



# Obsah

<b>0. English summary .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Úvod .....</b>	<b>3</b>
<b>2. Kvantifikace a modelování magmatických textur .....</b>	<b>5</b>
2.1. Kvantitativní charakteristiky textur .....	5
2.2. Metody získávání kvantitativních texturních dat .....	6
2.2.1. Přímá 3D analýza.....	6
2.2.2. Nepřímá 3D analýza: sériové skenování.....	7
2.2.3. 2D analýza.....	8
2.3. Vznik magmatických textur .....	8
2.3.1. Časová bilance krystalizace .....	9
2.3.2. Teoretická distribuce velikostí zrn .....	10
2.3.3. Krystalizace v uzavřeném systému.....	11
2.3.4. Krystalizace v otevřeném systému se střední dobou zdržení, model částečné mechanické separace.....	14
2.3.5. Rekrytalizace řízená povrchovou energií (Ostwaldovo zrání) .....	15
<b>3. Fyzikální základy nukleační a růstové teorie .....</b>	<b>19</b>
3.1. Homogenní a heterogenní nukleace .....	19
3.2. Nukleační kinetika .....	20
3.3. Mechanizmy limitující rychlost růstu zrna .....	21
3.4. Teorie povrchových procesů .....	22
3.4.1. Spirálový růst .....	22
3.4.2. Růst povrchovou nukleací.....	23
3.4.3. Kontinuální růst.....	23
3.5. Teorie difúzí řízeného růstu .....	24
3.6. Experimentální stanovení kinetiky růstu a rozpouštění.....	26
<b>4. Modelování krystalizace .....</b>	<b>29</b>
4.1. Struktura albit-anortit-křemenné taveniny a volba složek .....	29
4.2. Termodynamika a kinetika fázové transformace .....	31
4.2.1. Termodynamická řídící síla pro krystalizaci v obecné soustavě.....	31
4.2.2. Termodynamická řídící síla pro krystalizaci v soustavě ab-an-qz .....	32
4.2.3. Kinetika fázové transformace: rychlost růstu plagioklasu.....	34
4.3. Difúze.....	38
4.3.1. Matematický popis vícesložkové difúze.....	38
4.3.2. Okrajové a počáteční podmínky difúzní rovnice pro růst zrna z taveniny ..	40

4.3.3. Matice difúzních koeficientů: obecný tvar v soustavě $\text{NaAlO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ .....	42
4.3.4. Matice difúzních koeficientů: závislost na teplotě a složení taveniny .....	43
4.4. Vedení tepla .....	45
4.4.1. Řídící rovnice pro tepelný transport v heterogenním prostředí.....	45
4.4.2. Okrajové a počáteční podmínky tepelné transportní rovnice pro růst zrna z taveniny .....	46
4.4.3. Materiálové vlastnosti pro rovnici tepelného transportu .....	47
4.5. Numerické řešení řídicích rovnic .....	48
4.5.1. Řešení termodynamických vztahů.....	49
4.5.2. Řešení transportních rovnic.....	49
<b>5. Výsledky: krystalizace plagioklasu .....</b>	<b>51</b>
5.1. Povrchová vrstva taveniny a její vývoj.....	51
5.2. Vývoj složení a zonalita rostoucího zrna.....	54
5.3. Rychlost růstu zrna .....	56
5.4. Vliv termálního režimu krystalizace.....	58
5.5. Geologické aplikace modelování .....	59
<b>6. Shrnutí .....</b>	<b>61</b>
<b>7. Poděkování.....</b>	<b>65</b>
<b>8. Seznam literatury .....</b>	<b>67</b>
<b>Příloha A .....</b>	<b>73</b>
<b>Příloha B .....</b>	<b>74</b>
B.1. Globální proměnné.....	74
B.2. Numerické řešení nelineárních rovnic .....	76
B.3. Kinetika a růst.....	77
B.4. Difúze a transport tepla .....	82
B.5. Převzorkování sítě a aktualizace materiálových vlastností .....	83
B.6. Simulace jednoho časového kroku krystalizace .....	85

## 0. English summary

Magmatic rocks exhibit a wide range of igneous textures, which can provide valuable information about mechanics and kinetics of crystallization. Here we present coupled mass and heat transfer model for growth of plagioclase from a simplified silicate melt, which incorporates thermodynamic driving force, growth kinetics, and diffusional dissipation of chemical and thermal gradients.

In the numerical implementation crystal growth is performed in discrete time steps. Partitioning of chemical components at melt-solid interface is first determined under the assumption of local equilibrium. Kinetic relationship between the growth rate and the thermodynamic driving force, imposed by the Gibbs energy of crystallization under arbitrary undercooling, is based on previous studies of plagioclase growth and has been extended to a three-component silicate melt. Chemical and thermal gradients, which arise from mass balance and latent heat production at advancing grain surface are dissipated by chemical and thermal diffusion, solved by finite difference method. The chemical diffusion in silicate melt is treated by a multicomponent diffusion matrix, thus incorporating dependence on composition and temperature. Various equilibrium and transport parameters necessary for the calibration have been obtained from experimental studies and molecular dynamic simulations. Model calculations have been performed for about 30 melt compositions in the quartz-albite-anorthite ternary at relative undercoolings of 1 and 10 %, respectively.

Our model of the crystal growth predicts formation of a boundary layer in the silicate melt that is chemically modified from the bulk composition. Its thickness exceeds the actual grain size by sever factors and its formation implies that trapped melt inclusion populations may be chemically distinct, with composition dependant on the inclusion size. The formation of a boundary layer was found to be more rapid at the beginning of crystallization and it asymptotically slows down as the thermodynamic equilibrium is approached. Composition of the boundary layer becomes more distinct at higher undercoolings and, in our model quartzofeldspathic system, the boundary layer always has higher viscosities hence lower diffusivities than the bulk melt.

Composition of the growing plagioclase crystals reflects instantaneous changes in the adjacent melt. The calculated plagioclase zoning is very distinct and spans 0,X – 50 mol. % anorthite component. At low relative undercoolings, monotonous progression towards albite enrichment is predicted whereas at high disequilibrium, a local maximum in albite concentration forms that further evolves either into an outer crystal layer of constant composition or towards a weak anorthite enrichment. The model does not predict oscillatory zoning and this indicates that natural oscillatory zoning requires participation of another

physical process, such as switching in growth mechanisms, or replenishment of a boundary layer melt by local movement or convection.

The simulated growth rates decrease as a function of grain size, which reflects an approach towards chemical equilibrium. In detail, melt composition exerts strong control on the evolving grain size. In albite-rich melts, the grain size scales in proportion to relative undercooling whereas in anorthite-rich compositions, a reversal is predicted that leads to larger grains produced at lower undercooling for most of the crystallization span. One or more inversions of grain size occur at grain sizes of tenths of millimetres. These features underlie importance of the counteracting effects of chemical partitioning, growth kinetics, viscosity, chemical and thermal diffusion.

Temperature dependencies of the physical parameters that govern the model are known, and permit extrapolation of results to geologically relevant melt compositions and temperatures. By scaling the growth rates and viscosity changes, we expect natural growth rates in granitic melt to be on the order of  $10^{-14} - 10^{-15} \text{ m s}^{-1}$  at 800 °C, which compares favourably with experimental studies, and produces a 1 mm grain in 3 000 – 30 000 years. This estimate of the growth time compares within an order of magnitude with characteristic times of pluton assembly deduced from mechanical and rheological considerations. When the predicted growth times are too short, magmatic crystals may grow episodically, and this is likely to occur when a thermal solidification front is advancing through the emplaced magma chamber.



# 1. Úvod

Různorodost textur magmatických hornin je dána spolupůsobením termokinetických a mechanických dějů v průběhu jejich krystalizace za proměnlivých podmínek daných působením okolí. V návaznosti na klasickou petrografii přináší kvantitativní pohled na magmatické textury cenný nástroj k bližšímu poznání a pochopení těchto procesů (např. Cashman & Marsh, 1988; Cashman, 1993).

Tato práce se stručně zabývá možnostmi kvantifikace a interpretace texturních dat, zejména distribuce velikostí zrn (sekce 2), která je chápána jako charakteristika odrážející, mimo jiné, rychlost růstu a nukleace v magmatickém systému. Třetí sekce uvádí stručný přehled fyzikálně chemické podstaty základních růstových a nukleačních mechanismů a jejich omezujících faktorů.

Těžištěm práce je formulace a numerické řešení matematického modelu krystalizace plagioklasu z třísložkové hapltonalitové taveniny. Hlavní zamýšlené oblasti aplikací modelu zahrnují (i) zjištění vlivu latentního tepla uvolňovaného při krystalizaci, (ii) charakteristiku kompoziční zonality rostoucího zrna a implikace pro původ oscilační zonality, (iii) charakter a složení povrchové vrstvy taveniny a (iv) rychlost růstu a její závislost na čase.

Prezentovaný model navazuje na předchozí klasické práce (Lasaga, 1982; L'Heureux & Fowler, 1996) a jejich využití při studiu magmatických pochodů. Využívá experimentálně kalibrovanou kinetiku fázové transformace na rozhraní tavenina-zrno současně s řešením transportních rovnic pro vyrovnávání chemických a termálních gradientů vzniklých v důsledku krystalizace.

Podrobný fyzikálně-chemický popis modelu a jeho numerické formulace je náplní 4. sekce. Přehled výsledků modelování je pak uveden v sekci 5.



## 2. Kvantifikace a modelování magmatických textur

### 2.1. Kvantitativní charakteristiky textur

Za účelem lepšího pochopení horninových textur a procesů, které vedly k jejich vzniku, než jaké umožňuje kvalitativní charakteristika, byla vyvinuta celá řada statistických metod i fyzikálně chemických teorií pro jejich kvantitativní popis. V této části se budu věnovat metodám popisu a interpretace velikostí a vzájemných vztahů zrn. V části následující pak budou diskutovány některé analytické metody k získávání texturních dat z přírodních nebo laboratorních vzorků.

Centrálními pojmy kvantitativní texturní analýzy jsou velikost a vzdálenost zrn. Vzdálenost zrn bývá často definována jako vzdálenost jejich geometrických středů (Jerram et al., 1996). Hodnota velikosti zrna se podle různých definic liší v závislosti na jeho tvaru. Mezi hlavní možnosti jak velikost zrna definovat podle Higgins (2006) patří: (i) velikost zrna je maximální vzdálenost dvou bodů na povrchu zrna, (ii) je průměr koule o ekvivalentním objemu, (iii) je délkou dlouhé poloosy nejlépe opsaného elipsoidu, (iv) je délkou nejmenšího hranolu obsahujícího zrno, atd.

Na základě vybraného způsobu určení velikosti lze dále v souboru zrn definovat populační charakteristiky jako například průměrnou hodnotu. Její nevýhodou je, že nepodává informaci o polymodalitě, šikmosti, a celkovém tvaru rozdělení dat.

Podrobnější a v petrologii často používanou kvantitativní texturní charakteristikou je distribuce velikostí zrn (*crystal size distribution*, CSD), která představuje závislost „populační hustoty“  $n_i$  na velikosti zrna  $L$  a pro minerální fázi  $i$  se obvykle definuje vztahem (Lasaga, 1998):

$$n_i(L) = \frac{1}{V} \frac{dN_i(L)}{dL}, \quad (2.1)$$

kde  $N_i(L)$  je počet zrn  $i$ -fáze ve vzorku jejichž velikost je menší než  $L$  a  $V$  je objem vzorku. Distribuce velikostí zrn je „pseudospojitá“ analogie histogramu, udávající četnost zrn dané velikosti v populaci. Je obvykle prezentována jako funkce s definičním oborem omezeným metodou měření na straně minima a úměrně velikosti vzorku (nebo největší měřenou třídou zrn) na straně maxima. Hodnoty jsou standardně vynášeny v logaritmickém měřítku, protože, jak vyplývá z teorie, pro jednoduché modely magmatické krystalizace (např. Marsh, 1998) je potom distribuce velikostí zrn představována přímkou s negativním sklonem (viz sekce 2.3.3).

Široké použití v magmatické petrologii našla distribuce velikostí zrn zejména po klasických pracích Cashman a Marshe (1988) na lávových jezírcích na Havaji.

Kromě samotné velikosti zrn popisuje texturu jejich vzájemné rozmístění, které může být např. indikátorem nukleačních procesů nebo mechanické agregace či rozpadu zrn. Mezi jeho jednoduché charakteristiky patří agregační index definovaný (např. Jerram et al., 1996) jako:

$$R = \frac{r_A}{r_E}, \quad (2.2)$$

kde  $r_A$  je střední hodnota ze vzdáleností všech dvojic nejbližších sousedů a  $r_E$  je její hodnota očekávaná na základě zcela náhodného rozmístění. Index pak nabývá hodnot menších než 1 v případě přítomnosti shluků a hodnot větší než 1 v případě pravidelného rozmístění (Jerram et al., 1996).

Jiné parametry prostorové distribuce, které charakterizují i vzdálenější okolí zrna, jsou funkce, založené na počtu zrn nacházejících se v kouli o proměnném poloměru se středem v zrně v závislosti na tomto poloměru. Takovým indikátorem je např. Ripleyho K-funkce. Podrobnou charakteristiku těchto a dalších metod podává Rudge et al. (2008) nebo Hirsch et al. (2000).

Do zcela odlišné a obtížně kvantifikovatelné kategorie patří popis vlastního tvaru zrn. Pro základní představu je možné zrna aproximovat elipsoidy a analyzovat délky jejich os (Higgins, 2006).

## 2.2. Metody získávání kvantitativních texturních dat

Horniny jsou třírozměrné objekty a jako takové je třeba je také charakterizovat. Vzhledem k tomu, že přímému optickému pozorování je většinou dostupná jen tenká podpovrchová vrstva vzorku nebo jeho 2D řez, zmíním v této části několik metod, které umožňují prostorovou texturní informaci získat.

### 2.2.1. Přímá 3D analýza

Tato třída metod využívá alespoň částečné průsvitnosti vzorku pro určitou část elektromagnetického spektra, nejčastěji pro rentgenové záření, případně pro proud částic. Vzorek je prozařován z různých úhlů a z výsledné série fotografií, resp. map absorpce, je s použitím matematického aparátu složena jeho skutečná 3D reprezentace. Metoda umožňuje dosáhnout vysokého rozlišení ( $X0 \mu\text{m}$ ; Gualda & Rivers, 2006), je však limitována způsobem interakce záření s látkou. Příliš objemné a masivní vzorky nemohou být z důvodu vysoké absorpce dostatečně prozářeny.

Absorpce rentgenového záření v látce ( $\mu$ ) závisí na hustotě a středním protonovém čísle, což má vliv na rozlišitelnost jednotlivých minerálních fází ve vzorku. Podobnost hustot

a převaha Al a Si stěžují zejména rozlišování horninotvorných tektosilikátů. Gualda a Rivers (2006) však metodu úspěšně použili pro měření distribuce velikostí zrn křemene na centimetrových vzorcích pemzy.

**TAB 2-1.** Míra absorpce rentgenového záření vyjádřená absorpčním koeficientem ( $\mu$ ) ve vybraných minerálech. (Gualda & Rivers, 2006).

Minerál	Hustota (g cm <sup>-3</sup> )	Střední protonové číslo	$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )
Křemen	2,7	10,8	5,4
Plagioklas An <sub>20</sub>	2,7	11,0	5,7
Sanidin Or <sub>65</sub>	2,6	11,5	6,7
Annit	3,3	16,0	28
Magnetit	5,2	21,0	79
Zirkon	4,7	24,8	143

Ačkoliv svou podstatou není tomografickou metodou, zmíním v této sekci ještě zobrazování nukleární magnetickou rezonancí. Umožňuje mapovat distribuci vodíku ve vzorku. Její prostorové rozlišení je však zatím nízké a v texturních studiích podle Higginse (2006) ještě nenašla většího využití.

Mezi metody přímé 3D analýzy lze dále zařadit chemickou nebo mechanickou dezintegraci vzorku za účelem extrakce zrn zájmové fáze. Je to jednoduchá a levná metoda. Její mechanická i chemická cesta však mají zásadní omezení; neumožňují získat informace o prostorových vztazích zrn. Mechanická desintegrace nutně vede i k fragmentaci zrn zájmové fáze a tím ke zkreslení výsledné distribuce velikostí zrn směrem k menším velikostem. Desintegrace chemická se zase omezuje jen na úzké spektrum kombinací rozpustitelné horninové matrix a současně nerozpustitelné zájmové fáze. Používá se k extrakci diamantů z kimberlitů (Higgins, 2006) nebo k extrakci zrn ze sklovitých vulkanitů. Bindeman (2003) použil rozpouštění tufu v kyselině fluorovodíkové a tetrafluoroborité k extrakci velkého množství vyrostlic zirkonu a křemene za účelem kvantitativní analýzy.

### 2.2.2. Nepřímá 3D analýza: sériové skenování

Metody nepřímé 3D analýzy rekonstruují kompletní texturu na základě série 2D řezů. Jednotlivé řezy jsou snímány v odraženém viditelném světle nebo v sekundárním či odraženém elektronovém záření. Za účelem přesné rekonstrukce je třeba opakovat velké množství cyklů skenování a broušení, metoda je proto časově náročná jak na provedení, tak na zpracování výstupních dat. Její výhodou je naprostá univerzalita a dle potřeby i velmi vysoká přesnost, dále pak různorodost získané informace včetně prostorových vztahů zrn. Sériové snímání v odraženém světle s vysokým rozlišením provedli Duchêne et al. (2008) na vzorku syntetického bazaltu. Texturu vzorku ryolitu rekonstruovali na základě sériového skenování konvenčním skenerem Mock & Jerram (2005), kteří dle 3D dat posuzovali nutný reprezentativní „objem“ vzorku a kvalitu přepočtu CSD získaného v čistě 2D řezu (viz další odstavec).

### 2.2.3. 2D analýza

Velká většina publikovaných kvantitativních texturních dat pochází z měření provedených na 2D povrchu (Duchêne et al., 2008). Prezentovaná data, zejména distribuce velikostí zrn, se ale vztahují na skutečné prostorové textury. Z důvodu pravděpodobnosti intersekce zrna rovinou a z důvodu různé zdánlivé velikosti zrna v různých řezech je zřejmé, že i 2D CSD je pouze zdánlivá a s 3D CSD nemá zcela stejný tvar. Oprava z 2D řezu do 3D představuje velmi komplikovaný a pro složitější tvary zrn analyticky neřešitelný problém.

Jednoduchá a v geologii dlouho používaná korekce pro přepočet z plošné distribuce velikostí zrn na objemovou je Wagerova metoda (Wager, 1961 in Higgins, 2000)

$$n_{3D} = (n_{2D})^{\frac{3}{2}}, \quad (2.3)$$

kde  $n_{2D}$ , resp.  $n_{3D}$  je počet zrn dané velikostní třídy ve dvourozměrném řezu, resp. ve třírozměrném vzorku. Autor pro tuto metodu neuvádí žádný teoretický podklad; exponent zřejmě pochází přímo z rozměrové analýzy.

Přehled dalších metod uvádí Higgins (2000). Tyto korekce jsou založeny na vstupních předpokladech jako je izotropní stavba horniny nebo známé tvary zrn. Opravy potom využívají pravděpodobnosti intersekčních rozměrů získané analyticky nebo z numerických modelů. Některé metody byly softwarově implementovány, např. v programu CSDCorrections (Higgins, 2000).

Z publikovaných výsledků (např. Cashman & Marsh, 1988; Higgins, 2000) vyplývá, že ačkoliv existuje řada korekčních metod a byly zavedeny určité zvyklosti, přesný výpočet CSD z nejlépe dostupného zdroje, tj. dvourozměrných řezů, zůstává stále otevřeným problémem a výsledky s použitím různých metod se mohou dramaticky lišit (Jaret et al., 2008).

## 2.3. Vznik magmatických textur

Charakter textur v magmatických horninách, kvantifikovaný za účelem této části zejména distribucí velikostí zrn, je dán souhrou řady procesů. V raném stadiu magmatické krystalizace má dominantní vliv rychlost nukleace a růstu zrn, případně jejich mechanický pohyb taveninou. S rostoucím stupněm krystalinity, Marsh (1998) uvádí cca 25 %, magma přechází do stádia vývoje, kdy je pohyb zrn značně omezen a zůstávají obklopena stále stejnou okolní taveninou. To může mít za následek vznik ochuzených zón kolem jejich povrchu a rostoucí význam difúzních procesů. V širokém rozsahu krystalizace dále pracují relativně pomalé procesy statické rekystalizace, které jsou řízeny snižováním povrchové energie systému.

V následujících několika odstavcích se budu blíže věnovat vlivu zmíněných jevů na distribuci velikostí zrn. Kinetické parametry jako rychlost nukleace  $I$  (počet zrn nukleujících

v jednotce objemu za jednotku času) a rychlost růstu  $G$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) zde budou uvažovány jak známé funkce času. Jejich fyzikální původ bude stručně diskutován v sekci 3.

### 2.3.1. Časová bilance krystalizace

Výchozí aproximací pro časovou závislost krystalinity při tuhnutí představuje Avramiho rovnice (Avrami, 1939, 1940). Dále uvedu náznak jejího odvození. Podrobněji ho diskutuje například Lasaga (1998).

Jsou-li  $G = G(t)$  a  $I = I(t)$  rychlost růstu a nukleace, a není-li rychlost růstu  $G$  závislá na velikosti zrna, je objem zrna nukleujícího v čase  $\tau$  v libovolném  $t > \tau$

$$V = \sigma \left( \int_{\tau}^t G(t') dt' \right)^3, \quad (2.4)$$

kde  $\sigma$  je součinitel charakterizující tvar zrna a mající např. pro kouli hodnotu  $4/3\pi$ . Celkový objem zrn nukleujících mezi časem  $\tau$  a  $\tau + d\tau$  je potom v zájmovém čase  $t$

$$dV_{\text{TEOR}} = V_{\text{TOT}} \sigma I(\tau) \left( \int_{\tau}^t G(t') dt' \right)^3 d\tau. \quad (2.5)$$

$V_{\text{TOT}}$  představuje celkový objem systému (konstanta) a  $dV_{\text{TEOR}}$  značí teoretický element objemu, který by byl transformován do nové fáze za předpokladu, že celý objem  $V_{\text{TOT}}$  je ještě tvořen původní fází. S postupující krystalizací ale klesá objem dostupný pro nukleaci a růst pevné fáze. Pro opravu tohoto úbytku objemu zavedl Avrami aproximaci:

$$dV_{\text{REAL}} = \left( 1 - \frac{V_{\text{REAL}}}{V_{\text{TOT}}} \right) dV_{\text{TEOR}}, \quad (2.6)$$

kde  $dV_{\text{REAL}}$  je aproximace skutečné změny objemu nové fáze a  $V_{\text{REAL}}$  je tento skutečný objem. Po zavedení počáteční podmínky

$$V_{\text{TEOR}} = 0 \Leftrightarrow \frac{V_{\text{REAL}}}{V_{\text{TOT}}} = 0, \quad (2.7)$$

platné v  $t = 0$ , diferenciální rovnici (2.6) řeší vztah

$$1 - \Phi = \exp \left( - \frac{V_{\text{TEOR}}}{V_{\text{TOT}}} \right), \quad (2.8)$$

kde  $\Phi = V_{\text{REAL}}/V_{\text{TOT}}$  je objemový zlomek pevné fáze a  $V_{\text{TEOR}}$  je teoretický objem transformovaný do pevné fáze za předpokladu neubývání objemu taveniny a je integrálem veličiny  $dV_{\text{TEOR}}$  ze vztahu (2.5) podle času od 0 do  $t$ . Provedením integrace, dosazením zpět do rovnice (2.8) a zavedením předpokladu kulových částic, tj.  $\sigma = 4\pi/3$ , dostáváme pro množství nové fáze jako funkce času

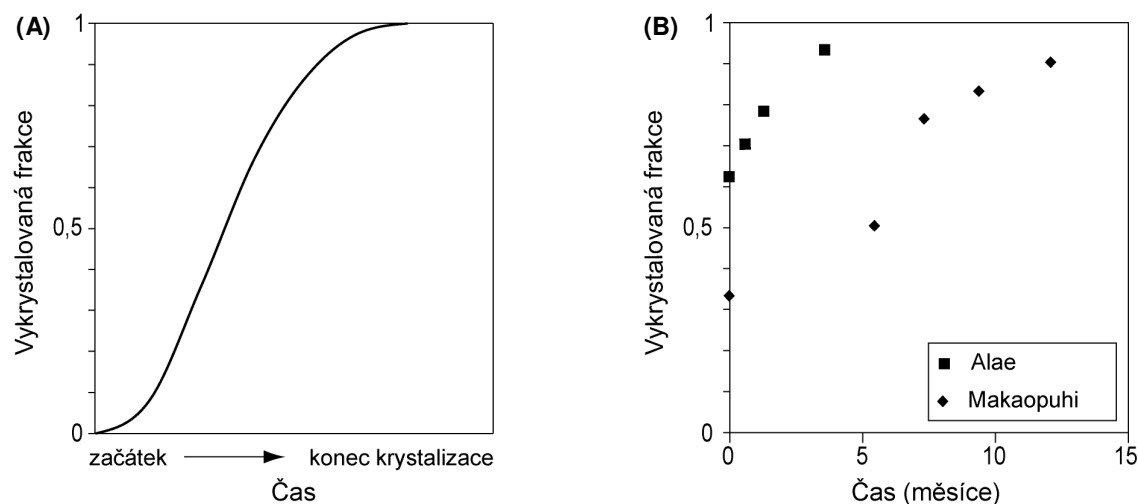
$$\Phi = 1 - \exp \left[ - \frac{4\pi}{3} \int_0^t I(\tau) \left( \int_{\tau}^t G(t') dt' \right)^3 d\tau \right]. \quad (2.9)$$

Uvažujeme-li pouze konstantní rychlost nukleace a růstu,  $I(t) = I_0$  a  $G(t) = G_0$ , dostáváme

$$\Phi(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_0 G_0^3 t^4\right). \quad (2.10)$$

Poslední vztah předpovídá „sigmoidální“ tvar závislosti frakce vykrystalizované fáze na čase.

Přestože Avramiho rovnice je odvozena pro případ současné krystalizace pouze jedné fáze, její předpovědi jsou ve kvalitativní shodě s daty a průběhu fázové transformace ve složitějších geologicky relevantních systémech, jako je krystalizace lávových jezírek (Kirkpatrick, 1976a) (obr. 2-1b).



**OBR 2-1.** Ilustrace Avramiho rovnice: (A) Typický sigmoidální tvar závislosti objemového zlomku vykrystalizované fáze na čase podle Avramiho rovnice (2.10). (B) Závislost vykrystalizované frakce na čase změřená v lávových jezírkách na Havaji. Měření z technických důvodů nepokrývají oblast s nejnižší krystalinitou a kopírují tedy jen vrchní část sigmoidální závislosti. Data z jezera Makaopuhi zaznamenávají inflexní bod této závislosti (Kirkpatrick, 1976a).

### 2.3.2. Teoretická distribuce velikostí zrn

V této sekci se budu zabývat výpočtem distribuce velikostí zrna na základě známých rychlostí růstu a nukleace. Zde prezentovaný postup je použitelný pro případ, kdy současně krystalizuje pouze jedna fáze. Jeho rozšíření na složitější případy je přímočaré.

Jak popisuje Avramiho rovnice odvozená v předchozí sekci, dochází během tuhnutí k nárůstu zlomku vykrystalované fáze a tím k poklesu objemu taveniny dostupného pro další nukleaci a růst zrn. Pro charakteristiku těchto podmínek je důležitý koncept efektivní rychlosti nukleace a růstu  $I_{\text{EF}}$ , resp.  $G_{\text{EF}}$ .

Rychlost nukleace a růstu opravíme na efektivní pomocí dostupné objemové frakce taveniny:

$$I_{\text{EF}}(t) = I(t) \cdot [1 - \Phi(t)], \quad G_{\text{EF}}(t) = G(t) \cdot [1 - \Phi(t)]^{1/3}, \quad (2.11)$$



kde exponent u rychlosti růstu pochází z převodu objemové frakce na lineární rychlost. Pro distribuci velikostí zrn lze potom odvodit (Lasaga, 1998) z její definice (2.1) vztah

$$n(t, L) = \frac{I(\tau(L))}{G(\tau(L))} [1 - \Phi(\tau(L))]^{2/3}, \quad (2.12)$$

kde  $\tau(L)$  je čas kdy muselo zrno nukleovat, aby v zájmovém čase  $t$  dosáhlo velikosti  $L$ . Exponent  $2/3$  vpravo pochází z odečtení exponentů 1 a  $1/3$  ve výrazech (2.11) při jejich dělení.

Výsledný vztah (2.12) umožňuje vypočítat distribuci velikostí zrn, tj. celkovou charakteristiku textury, která je výsledkem nukleačních a růstových procesů specifikovaných svými rychlostními funkcemi. Inverzní řešení vzhledem k počtu parametrů není možné bez dodatečných předpokladů (Marsh, 1998).

Při interpretaci přírodních pozorování zůstává otázkou, pro jaké nukleační a růstové rychlosti a jejich vzájemný vztah je možné očekávat realistický tvar distribuce velikostí zrn, který je ve většině přírodních magmatických systémů v přiblížení log-lineární (např. Marsh, 1998; Cashman & Marsh, 1988).

Lasaga (1998) použil pro výpočet distribuce velikostí zrn „zvonovité“ křivky rychlosti nukleace a růstu v závislosti na čase, vystihující nejprve nárůst rychlostí v důsledku nárůstu termodynamické řídící síly pro krystalizaci, následně pak pokles rychlostí kvůli příliš vysokému podchlazení systému, blokujícímu arrheniovsky kinetiku transformace i difúze komponent. Ukázal, že výsledné distribuce velikostí zrn jsou citlivě závislé na vzájemné poloze a amplitudě maxim obou křivek, a že realistické výsledky (tj. log-lineární CSD) jsou v této třídě funkcí dosaženy pouze v některých případech, kdy rychlost růstu dosahuje maximální hodnoty dříve než vrcholí nukleace (obr. 2-2c).

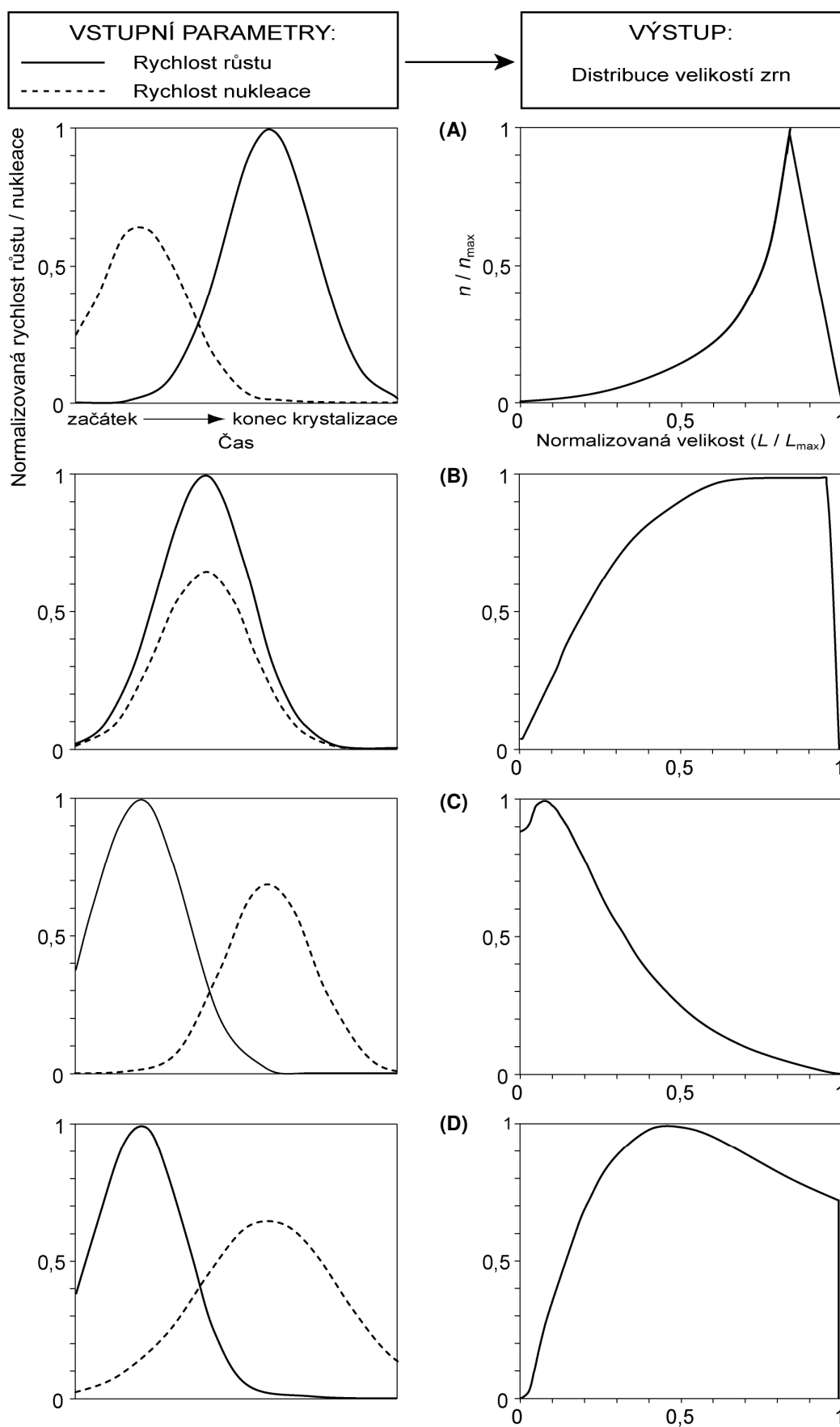
Při interpretaci přírodních pozorování je rychlost nukleace obvykle považována za exponenciálně rostoucí a rychlost růstu za mnohem více konstantní a méně závislou na stupni krystalinity (Marsh, 1998). Pozorování na jezírkách bazaltových láv ale ukazují, že i rychlost růstu se během krystalizace může měnit až o řád (Kirkpatrick, 1976a; Cashman & Marsh, 1988).

### 2.3.3. Krystalizace v uzavřeném systému

Pro vývoj populace zrn v čase můžeme bez jakýchkoliv kinetických předpokladů pouze na základě hmotové bilance psát rovnici analogickou rovnici advekčního transportu (např. Randolph & Larson, 1971; Marsh, 1998):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial G_{\text{EF}} n}{\partial L} + R, \quad (2.13)$$

kde  $G_{\text{EF}}$  značí efektivní rychlost růstu, již opravenou o změnu objemu volné taveniny,  $n$  je populační hustota,  $L$  velikost zrna a  $t$  je čas. Zdrojový člen  $R$  napravo značí změnu bilance zrn



◀ **OBR. 2-2.** Kvalitativní ukázka závislosti výsledné distribuce velikostí zrn na rychlosti nukleace a růstu pro některé případy vzájemně posunutých „zvonovitých“ funkcí. Osa hodnot grafů distribuce velikostí zrn není v logaritmickém měřítku a je normalizovaná maximální populační hustotou. Reálné log-lineární distribuci se nejvíce blíží případ (C) pro nejprve vrcholící růst a později vrcholící nukleaci (Lasaga, 1998).

jiným procesem než je nukleace a růst, například mechanickou separací zrn mimo uvažovaný systém.

Za podmínky  $R = 0$  vztah (2.13) popisuje uzavřený systém, kde probíhá dávková krystalizace (*batch crystallization*), tj. všechna zrna v systému nukleující v něm také zůstávají. Protože dávková krystalizace představuje důležitý model pro popis geologických systémů, bude zde, za účelem odvození tvaru grafu CSD při krystalizaci v tomto režimu, uvedeno několik vztahů, které pro ni platí. Detaily odvození a další vlastnosti distribuce velikostí zrn v dávkovém systému lze najít např. v práci Marshe (1998).

Efektivní rychlost nukleace  $I_{EF}$ , tj. opravenou o zmenšování objemu taveniny, lze definovat jako přírůstek počtu nukleí s časem:

$$I_{EF}(t) = \left. \frac{dN}{dt} \right|_{L=0, t}, \quad (2.14)$$

kde  $N(L=0, t)$  značí celkový počet nukleí (resp. zrn nejmenší velikostní třídy) v systému v čase  $t$ . Derivaci napravo lze rozvinout a s použitím definice distribuce velikostí zrn  $n$  rovnicí (2.1) platí pro systém o jednotkovém objemu

$$I_{EF}(t) = \left. \frac{dN}{dL} \right|_{L=0, t} \cdot \left. \frac{dL}{dt} \right|_{L=0, t} = n_{L=0}(t) \cdot G_{L=0}(t), \quad (2.15)$$

kde  $G_{L=0}$  je efektivní rychlost růstu právě nukleujícího zrna. Položíme-li efektivní rychlost růstu konstantní (viz sekce 2.3.2) a nezávislou na velikosti zrna ( $G_{EF}$ ), platí pro efektivní rychlost nukleace v libovolném čase

$$I_{EF} = G_{EF} n_{L=0}. \quad (2.16)$$

Násobením rovnice (2.13) podílem  $G_{EF}/I_{EF}$ , použitím vztahu (2.16) a použitím identity pro derivaci logaritmu získáváme vztah

$$\frac{\partial \ln I_{EF}}{\partial t} + G_{EF} \frac{\partial \ln n}{\partial L} = 0. \quad (2.17)$$

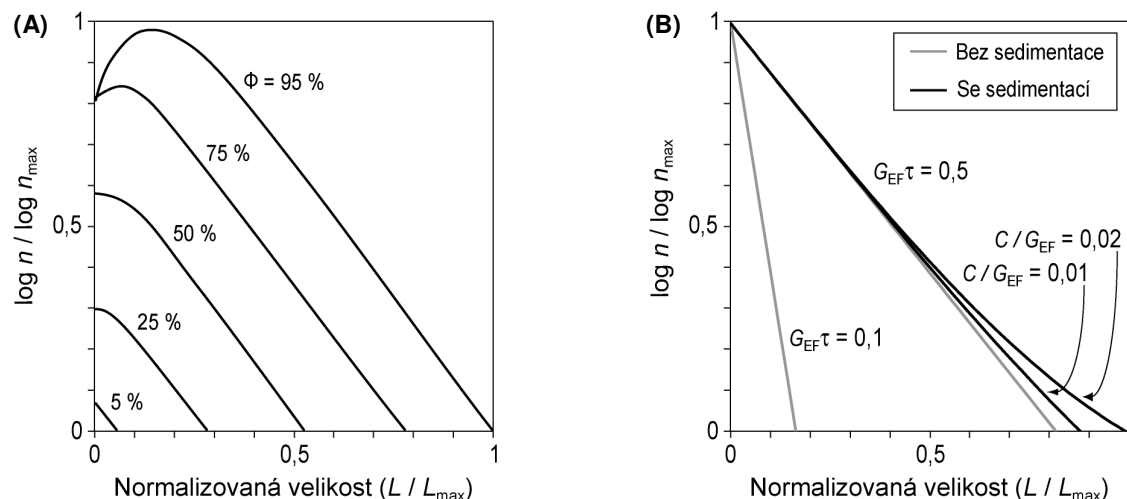
Derivace logaritmu populační hustoty v druhém členu má význam sklonu grafu distribuce velikostí zrn. Integrací vztahu (2.17) získáváme pro efektivní rychlost nukleace vztah

$$I_{EF}(t) = I_0 \exp\left(-G_{EF} t \frac{\partial \ln n}{\partial L}\right), \quad (2.18)$$

kde  $I_0$  je efektivní rychlost nukleace v čase  $t = 0$ . Vzorec (2.18) předpovídá pro log-lineární tvar distribuce velikostí zrn exponenciálně rostoucí rychlost nukleace.

V uzavřeném systému, kde dochází současně ke zmenšování objemu volné taveniny, se křivky distribuce velikostí zrn s rostoucím stupněm krystalinity směrem k nižším

velikostem ohýbají dolů, jak klesá efektivní rychlost nukleace (obr. 2-3a). Tento jev by podle teoretických modelů měl být výrazný při cca  $\Phi > 50 \%$  (Marsh, 1998).



**OBR. 2-3.** (A) Vývoj distribuce velikostí zrn v uzavřeném systému za předpokladu exponenciálně rostoucí rychlosti nukleace a konstantní rychlosti růstu.  $\Phi$  značí objemový zlomek vykrystalizované fáze (Marsh, 1998). (B) Kvalitativní srovnání distribucí velikostí zrn v otevřeném systému (podle rovnice (2.20)) pro dvě hodnoty součinu  $G_{\text{EF}}\tau$  a v otevřeném systému se sedimentací (podle rovnice (2.22)) pro dvě hodnoty podílu  $C / G_{\text{EF}}$  za konstantního  $G_{\text{EF}}\tau = 0,5$ . Všechny osy jsou normalizované maximální hodnotou.

### 2.3.4. Krystalizace v otevřeném systému se střední dobou zdržení, model částečné mechanické separace

Dalšími procesy, které mohou v magmatickém systému modifikovat tvar CSD jsou hustotní nebo toková separace krystalů. Tyto efekty jsou popsány členem  $R$  v rovnici (2.13). Lasaga (1998) tímto členem ve tvaru

$$R = -\frac{n}{\tau}, \quad (2.19)$$

reprezentuje případ kontinuální krystalizace v otevřeném systému, tj. každé zrn se v uvažovaném magmatickém rezervoáru zdrží pouze po určitou průměrnou dobu  $\tau$ . Ve stacionárním stavu, kdy se populační hustota s časem nemění, tj.  $dn/dt = 0$ , můžeme za předpokladu efektivní rychlosti růstu  $G_{\text{EF}}$  nezávislé na čase i na velikosti zrna najít řešení separací proměnných ve tvaru

$$n(L) = n_{L=0} \cdot \exp\left(-\frac{L}{G_{\text{EF}}\tau}\right), \quad (2.20)$$

kde  $n_{L=0}$  je populační hustota pro velikost zrna  $L = 0$ . Zajímavé je, že výsledná distribuce velikostí zrn je v diagramu  $\ln n$  versus  $L$  rovněž přímkou (obr. 2-3b).

Pro přiblížení reálné situaci v magmatickém systému uvažujme nyní modifikaci tohoto případu, kdy v tavenině pohybující se rezervoárem k povrchu krystaly vznikají a dále gravitačně klesají. Jejich rychlost je podle Stokesova zákona  $u = KL^2$ , kde konstanta  $K$

zahrnuje viskozitu taveniny, rozdíl hustot pevné a kapalné fáze, tíhové zrychlení, tvar zrna, případnou interakci zrn, atd. Hodnota členu  $R$ , charakterizujícího v původním modelu odstraňování zrn ze systému (proto záporné znaménko), musí být zvýšena o ta zrna, která by rezervoár v důsledku výstupu magmatu opustila s ním, ale nestalo se tak v důsledku jejich sedimentace zpět do rezervoáru:

$$R = -\frac{n}{\tau} + un \equiv -\frac{n}{\tau} + nKL^2. \quad (2.21)$$

Řešení rovnice (2.13) s výrazem (2.21) pro  $R$  má ve stacionárním stavu a za předpokladu konstantní rychlosti růstu  $G_{EF}$  tvar

$$\ln n = \ln n_{L=0} - \frac{L}{\tau G_{EF}} + \frac{C}{G_{EF}} L^3, \quad (2.22)$$

kde  $C = K/3$ .

Klesání krystalů modifikuje původní řešení (2.20) pro systém bez sedimentace o poslední člen, který se projevuje „ohybem“ původně přímkové distribuce velikostí zrn směrem nahoru u větších velikostí zrn (obr. 2-3b). Tento efekt je důsledkem rychlejší sedimentace větších částic a tím jejich delšího zdržení v rezervoáru, kterým magma proudí směrem k povrchu. Význam tohoto členu je určen mj. velikostí konstanty  $C$ , tedy například viskozitou taveniny.

Při interpretaci rovnic (2.20) a (2.22) nelze zapomínat na to, že představují řešení ve stacionárním stavu.

### 2.3.5. Rekrystalizace řízená povrchovou energií (Ostwaldovo zrání)

Kromě kinetických dějů spojených s nukleací a růstem a případně mechanické separace nebo akumulace fází se na vzniku textury mohou různou měrou podílet i procesy rekrystalizace řízené snahou o zmenšení povrchové energie populace zrn. Význam těchto procesů byl rozpoznán zejména pro metamorfní krystalizaci (např. Kretz, 1994; Zeh, 2004); někteří autoři se však domnívají, že přispívají i k výsledné textuře v magmatických, zejména plutonických podmínkách (Higgins, 2006).

Jednou z energií podílejících se na energetické bilanci zrna je energie povrchová, přímo úměrná velikosti povrchu zrna. Protože plocha povrchu zrna roste s druhou mocninou jeho lineárního rozměru, zatímco objem se třetí, klesá příspěvek povrchové energie k energii jednotkového objemu s rostoucí velikostí zrna (viz sekce 3.1). Proto je energeticky výhodnější přiložit element objemu k většímu než k menšímu zrně a proto je také rovnovážná koncentrace rozpuštěné složky, ze které zrn roste, nižší v okolí většího zrna než u menšího.

Tuto závislost rovnovážné konstanty rozpouštění na velikosti zrna popisuje kvantitativně (za předpokladu kulového tvaru) Gibbs-Kelvinova rovnice (např. Lasaga, 1998)

$$K(r) = K^{\infty} \exp\left(\frac{2\sigma v}{rRT}\right), \quad (2.23)$$

kde  $K^\infty$  je „makroskopická“ rovnovážná konstanta (nekonečně) rozměrného vzorku,  $v$  molární objem,  $\sigma$  mezifázová energie,  $R$  univerzální plynová konstanta a  $T$  termodynamická teplota. Závislost (2.23) předpovídá výraznější odchylku od makroskopické rovnovážné konstanty jen při velmi malých poloměrech zrn (Lasaga (1998) uvádí odhad  $r < 0,4 \mu\text{m}$  pro odchylku více než 5 % při obvyklých hodnotách mezifázové energie).

V tavenině obklopující menší zrn (ve fluidní fázi na jeho hranici, případně v mřížce okolních zrn) bude tedy vyšší koncentrace složek tvořících toto zrn než v okolí většího. V důsledku toho nastane difúzní tok, snažící se tento rozdíl vyrovnat. Koncentrace u menšího zrna poklesne a toto se začne rozpouštět, zatímco větší poroste. Tímto způsobem kvalitativně probíhá Ostwaldovo zrání, které pomalu modifikuje texturu horniny postupným zmenšováním a odstraňováním malých zrn a přirůstáním velkých.

Pro popis tohoto jevu bylo vytvořeno několik modelů. Mezi nejjednodušší patří teorie komunikujících sousedů (CN) (DeHoff, 1991 in Higgins, 2006), která předpokládá vzájemnou komunikaci blízkých zrn v závislosti na jejich vzdálenosti. Výsledkem této teorie je pro rychlost difúzí řízeného růst (kinetika děje na fázovém rozhraní není limitujícím faktorem):

$$\frac{dr}{dt} = k_{\text{CN}} \left\langle \frac{1}{\lambda} \right\rangle \left( \frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right), \quad (2.24)$$

kde  $k_{\text{CN}}$  je kinetická konstanta,  $r$  poloměr zrna,  $r^*$  kritický poloměr zrna (tj. menší zrna se rozpouštějí, větší rostou) a špičatá závorka znamená harmonický průměr vzájemných vzdáleností zrn.

Jiný jednoduchý model formuloval Lasaga (1998). Předpokládá mezi blízkými zrny existenci difúzního toku ve stacionárním stavu a řeší tento problém pro jednorozměrný případ, tedy pro interakci dvou „desek“. Tabulka 2-2 uvádí vypočtené časy rekrystalizace kalcitu v roztoku podle Lasagova modelu. Je však zřejmé, že skutečné časy by byly mnohem delší z důvodu třírozměrnosti problému.

**TAB. 2-2.** Statická rekrystalizace kalcitu v roztoku.

$r_s (\mu\text{m})$	1	2	3	5	20	200
$r_L (\mu\text{m})$	10	10	10	10	40	400
$t$ (let)	194	3400	189600	181800	$2,909 \cdot 10^6$	$2,910 \cdot 10^8$

Vypočtené časy statické rekrystalizace pro kalcit v roztoku v závislosti na velikosti zrna.  $r_s$  je počáteční velikost menšího, tedy rozpouštěného zrna,  $r_L$  velikost zrna rostoucího. Za teploty 25 °C a vzájemné vzdálenosti zrn 1 mm. Časy znamenají dobu do úplného rozpuštění menšího zrna (Lasaga, 1998).

Uplatněním Ostwaldova zrání v magmatických systémech se experimentálně zabýval např. Cabane et al. (2005) na olivínu a plagioklasu v bazaltové, resp. andezitové tavenině. Velikosti staticky rekrystalovaných zrn extrapolované autory podle jejich měření na delší časovou škálu jsou uvedeny v tabulce 2-3. Jejich výsledky ukazují na o několik řádů rychlejší zrání olivínu než plagioklasu. Z tabulky 2-3 je dále zřejmé, že v případě olivínu lze v magmatických podmínkách očekávat značný význam statické rekrystalizace na distribuci velikostí zrn již po relativně krátké době.

**TAB. 2-3.** Statická rekrytalizace olivínu a plagioklasu v tavenině.

<i>t</i> (let)		1	10	1000	10 <sup>5</sup>
<i>r</i>	<b>Olivín</b>	68 ± 10	147 ± 21	680 ± 100	3160 ± 460
(μm)	<b>Plagioklas</b>	10 ± 2	13 ± 2	17 ± 4	20 ± 5

Extrapolace střední velikosti staticky rekrytalizovaných zrn olivínu a plagioklasu v bazaltové, resp. andezitové tavenině v závislosti na čase. Podle experimentů za atmosférického tlaku a teploty 1250 °C pro plagioklas a 1300 °C pro olivín. Iniciální velikost zrn < 20 μm pro olivín a < 10 μm pro plagioklas (Cabane et al., 2005).





### 3. Fyzikální základy nukleační a růstové teorie

V předchozí sekci byly rychlosti nukleace a růstu považovány za známé konstanty, resp. funkce času. Zde se budu stručně zabývat jejich mikrofyzikální podstatou a kinetickou teorií.

#### 3.1. Homogenní a heterogenní nukleace

U velmi malých „zrn“ (řádově stovky nm; Maaløe, 1985) je vysoký poměr objemu k ploše povrchu (a tomu úměrné povrchové energii). Proto krystal nemůže růst z taveniny od nulové velikosti energeticky výhodně. Tato energetická propast je příčinou, proč reálná krystalizace potřebuje pro svůj začátek jistou úroveň podchlazení. Její překonání v důsledku statistických fluktuací taveniny se nazývá nukleace.

Za předpokladu, že shluk stavebních jednotek tvořících nukleus má za malých rozměrů kulový tvar, lze pro nukleační rozdíl Gibbsovy energie psát

$$\Delta_n G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta_x G_0 + 4 \pi r^2 \sigma, \quad (3.1)$$

kde  $\Delta_x G_0$  značí Gibbsovu energii krystalizace na jednotkový objem a  $\sigma$  je povrchová energie na jednotkovou plochu mezifázového rozhraní. První člen vpravo reprezentuje „objemovou“ energii, je záporný pod teplotou likvidu a klesá přibližně lineárně s podchlazením. Druhý člen, reprezentující povrchovou energii, je vždy kladný. Průběh  $\Delta_n G$  jako funkce poloměru je znázorněn na obr. 3-1a. V důsledku sčítání klesající kubické a rostoucí kvadratické závislosti se vyznačuje přítomností maxima Gibbsovy energie nukleace pro hodnotu poloměru  $r^*$  označovanou jako kritický poloměr nuklea. Nuklea větší než  $r^*$  jsou termodynamicky stabilní, protože dalším růstem dochází k poklesu jejich Gibbsovy energie.

Pro kritický poloměr nuklea platí

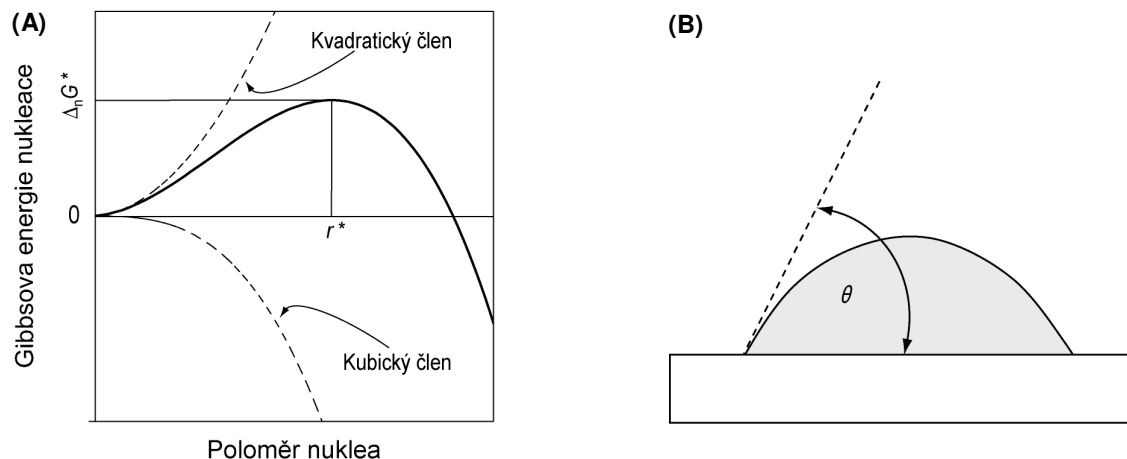
$$\left. \frac{d}{dr} \Delta_n G \right|_{r=r^*} = 0 \quad (3.2)$$

tj. derivováním vztahu (3.1) podle poloměru dostáváme

$$r^* = - \frac{2\sigma}{\Delta_x G_0}. \quad (3.3)$$

Dosazením kritického poloměru do rovnice (3.1) lze pak získat vzorec pro energetickou bariéru nukleace  $\Delta_n G^*$ . Protože Gibbsova energie krystalizace klesá s rostoucím stupněm podchlazení, klesá také kritický poloměr nuklea.

Výše uvedené úvahy se zabývají vznikem kulového nuklea obklopeného taveninou. Tato nukleace se označuje jako homogenní. Energetická bariéra se výrazně sníží, umožníme-li nukleaci na preexistující pevné fázi, která má v kontaktu s nukleující fází podstatně nižší povrchovou energii. Krajním případem je nukleace na totožné již existující pevné fázi, kde je vzájemná mezifázová energie nulová. Případy nukleace na povrchu fáze stejného skupenství se označují jako nukleace heterogenní.



**OBR. 3-1.** (A) Závislost Gibbsovy energie kulového nuklea na jeho poloměru podle rovnice (3.1). Přerušovanou čarou jsou vyznačeny závislosti samotného kvadratického a kubického členu této rovnice na poloměru nuklea. (B) Schématické znázornění nuklea tvaru vrchlíku při heterogenní nukleaci.

Vzhledem k vysokému stupni polymerizace silikátové taveniny, překrývající se krystalizací více fází, přítomnosti stěn magmatického rezervoáru, atd. se předpokládá dominantní vliv heterogenní nukleace v přírodních systémech (Maaløe, 1985).

### 3.2. Nukleární kinetika

Vznik stabilního nuklea o poloměru větším než  $r^*$  lze v hrubých rysech chápat jako proces postupného přidávání stavebních jednotek k již existujícímu shluku, tedy jako řetězec reakcí



kde dolní index značí počet stavebních jednotek ve shluku, přičemž počet  $n+1$  je považován za nadkritický. Lasaga (1998) popisuje tento děj pomocí teorie aktivovaného komplexu a odvozuje pro rychlost nukleace v závislosti na podchlazení vztah „zvonovitého tvaru“, podobný jako funkce uvažované pro rychlost nukleace v sekci 2.3.2 (obr. 2-2). Tento vztah popisuje nejprve s podchlazením rostoucí rychlost nukleace v důsledku nárůstu řídící síly,

následně pak, s blížící se teplotou skelného přechodu, klesající rychlost nukleace v důsledku zablokování transportních mechanismů v tavenině.

Popsaný charakter nukleární kinetiky umožňuje kvalitativní srovnání s experimentem (Maaløe, 1985). Interpretace nukleárních experimentů i interpretace pozorování v přírodních podmínkách (např. Cashman & Marsh, 1988) je obtížná, protože je obvykle založena na statistice (pozorovatelných) zrn, a je kombinovaným výsledkem nukleárních a růstových procesů. Výpočet rychlostí nukleace z přírodních dat používá zvolený model systému (např. uzavřený vs. otevřený systém) nebo předpoklad konkrétního růstového zákona.

Interpretace nukleárních rychlostí je obvyklou součástí studií distribucí velikostí zrn. Na bazaltových systémech se jí zabývali např. Cashman & Marsh (1988), Cashman (1993), Burkhard (2002) a další. Granitové systémy zkoumal experimentálně Swanson (1977).

### 3.3. Mechanizmy limitující rychlost růstu zrna

Po vytvoření nuklea o kritickém poloměru daném rovnicí (3.3), je energeticky výhodné (přetrvává-li záporná hodnota Gibbsovy energie krystalizace) k němu přikládat další stavební jednotky a pokračovat v procesu označovaném jako růst zrna. Rychlost tohoto procesu bude zájmovou veličinou v této sekci.

Je-li samotná reakce na fázovém rozhraní kineticky limitujícím faktorem a během růstu nedochází ke vzniku povrchové zóny taveniny ochuzené o složky koncentrované do krystalu ani k jejímu zahřátí, je krystalizace označována jako limitovaná povrchovými procesy (*surface controlled*). Tento případ předpokládá vysokou rychlost difúze (i vedení tepla) v kapalně fázi a je často uvažovaným mechanismem rozpouštění silikátů ve vodných roztocích (Lasaga, 1998), které v důsledku vysoké difuzivity a případné konvekce snadno zachovávají homogenní složení.

Opačným případem je krystalizace řízená transportem látek nebo tepla v blízkosti rostoucího zrna. Vedení tepla v silikátových taveninách je obvykle o několik řádů rychlejší než látková difúze (např. Eriksson & Seetharaman, 2004; Liang et al., 1996b), a jeho význam je rozhodující pouze ve velmi intenzivně chlazených systémech jako jsou výlevy polštářových láv nebo komatiitů.

Na rozdíl od povrchovými procesy řízené krystalizace, která pomalým růstem produkuje euhedrální zrna, dochází v případě dominance transportních dějů ke vzniku kostrovitých až dendritických morfologií závislých na distribuci teploty a chemických složek v okolí zrna (Maaløe, 1985).

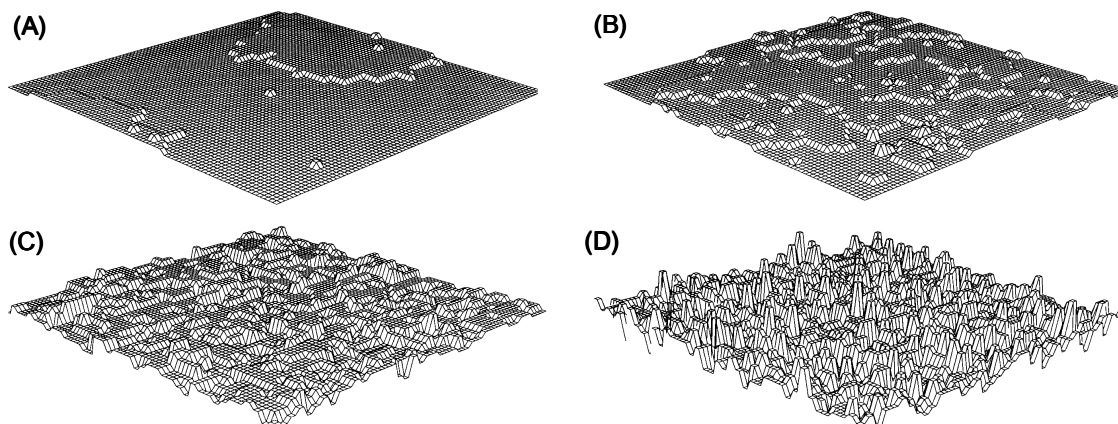
Uvedené mechanismy představují koncové členy, které se v přírodních systémech uplatňují současně a s různou měrou vzájemného zastoupení, v závislosti na teplotě a stupni podchlazení (např. Lasaga, 1998).

### 3.4. Teorie povrchových procesů

Povrch rostoucího zrna není v atomárním měřítku rovinný a jeho tvar určuje několik typů defektů. Protínají ho šroubové dislokace, existují v něm vakantní atomové pozice nebo na něm leží osamocené atomy a jejich shluky. V závislosti na krystalografické orientaci plochy ji protínají stupně končících mřížkových rovin.

Tyto pozice na povrchu zrna mohou sloužit k přiložení nových stavebních jednotek a podle energetického zisku určeného typem a počtem vytvořených vazeb zde bude pokračovat růst.

Za nízkého stupně podchlazení jsou nejprve obsazovány energeticky nejvýhodnější pozice (tj. s maximálním počtem vytvořených vazeb) a povrch zachovává rovinný charakter. Simulace Monte Carlo ukazují (Lasaga, 1998), že s rostoucím podchlazením tato preference klesá a dochází k nepravidelnému přirůstání a vzniku neuspořádaného povrchu s výraznými topografickými rozdíly.



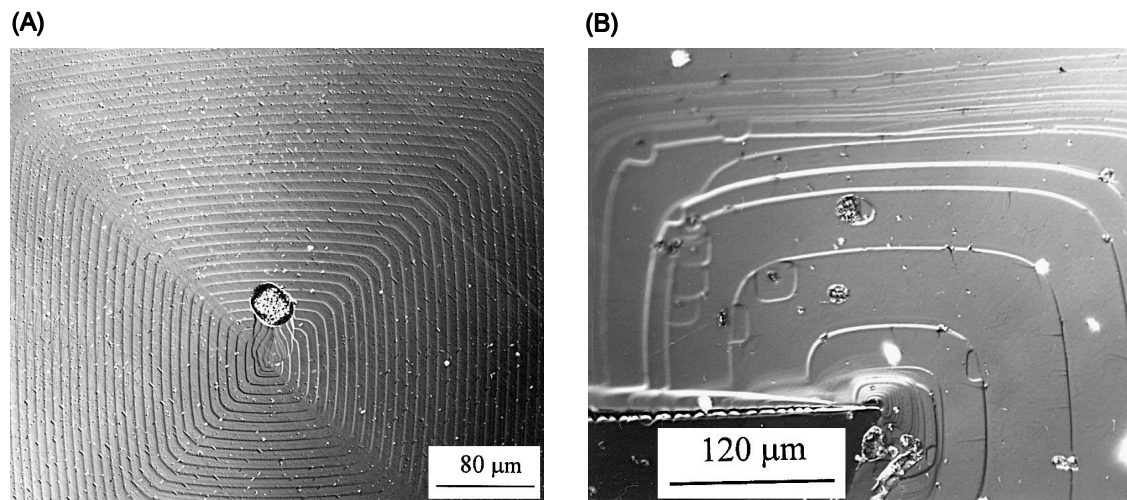
**OBR. 3-2.** Monte Carlo simulace charakteru povrchu rostoucího zrna v závislosti na stupni podchlazení. Případy: (A)  $\Phi/kT = 4$ , (B)  $\Phi/kT = 3$ , (C)  $\Phi/kT = 2$ , (D)  $\Phi/kT = 0,5$ .  $\Phi$  značí vazebnou energii nejbližších sousedů v pevné fázi,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  termodynamická teplota. Případy A až D se liší klesajícím poměrem vazebné energie a energie tepelného pohybu částic a odpovídají rostoucímu podchlazení (Lasaga, 1998).

Podle míry podchlazení a tím i uspořádanosti fázového rozhraní fungují tři hlavní procesy řídící růst zrna, charakteristické různými kinetickými závislostmi na reakčním rozdílu Gibbsovy energie mezi pevnou fází a taveninou (shrnutí např. Lasaga, 1998). Tyto růstové mechanismy jsou spirálový růst, růst povrchovou nukleací a kontinuální růst a budou stručně charakterizovány dále. Přehled příslušných kinetických vztahů je uveden v tabulce 3-1.

#### 3.4.1. Spirálový růst

Šroubové dislokace, které protínají povrch krystalu, představují energeticky výhodné pozice pro přikládání stavebních částic. Tyto pozice se při růstu zachovávají, tj. přiložení

stavební jednotky vede k zachování šroubové dislokace. Postupným přikládáním stavebních částic se již za minimálního podchlazení vytváří růstová spirála (obr. 3-3).



**OBR. 3-3.** Růstové spirály na ploše (001) syntetického krystalu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Lin, 2000).

### 3.4.2. Růst povrchovou nukleací

Za vyššího stupně podchlazení dochází na stále poměrně hladkém povrchu k růstu mechanismem povrchové 2D nukleace (Martins & Rocha, 2007). Principem je zakládání tenkých nukleí diskovitěho tvaru na preexistujícím povrchu pevné fáze. Vztahy pro kritický poloměr a nukleační energetickou bariéru disku o dané výšce lze odvodit postupem analogickým k vztahům pro nukleaci (sekce 3.1).

Po vzniku diskovitěho stupně na povrchu zrna může pokračovat růst přikládáním stavebních jednotek po jeho obvodu.

### 3.4.3. Kontinuální růst

V podmínkách vysokého podchlazení a za existence neuspořádaného povrchu používá Lasaga (1998) pro růstu teorii aktivovaného komplexu a dochází ke kinetickému vztahu

$$Y = R_+ \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta_x G}{RT}\right) \right], \quad (3.5)$$

kde  $Y$  je rychlost růstu,  $\Delta_x G$  je Gibbsova energie krystalizace a  $R_+$  je konstanta úměrná rychlosti přísunu stavebních jednotek na povrch krystalu. Rovnice (3.5) je standardní vztah pro kinetiku elementární reakce 1. řádu (Walther, 2005). Veličina  $R_+$  závisí na difuzivitě částic v tavenině a za předpokladu platnosti Einsteinovy nebo Eyringovy inverzní relace mezi viskozitou  $\eta$  a rychlostí látkové difúze v tavenině platí (např. Kirkpatrick et al., 1976b; Muncill & Lasaga, 1987)

$$Y = \frac{Y_R}{\eta} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta_x G}{RT}\right) \right], \quad (3.6)$$

kde  $Y_R$  je redukovaná rychlost růstu ( $\text{N m}^{-1}$ ).

Tento model s funkcí  $Y_R$  aproximující experimentální růstová data anortitu v závislosti na podchlazení byl aplikován na růst plagioklasu v soustavě ab-an (Lasaga, 1982; Muncill & Lasaga, 1987) a v soustavě ab-an- $\text{H}_2\text{O}$  (Muncill & Lasaga, 1988). Shoda s experimentálními daty (obr. 3-4a) je v bezvodém systému velmi dobrá především pro Ca-bohaté plagioklasy. K odchylce dochází pro plagioklasy Na-bohaté, což autoři vysvětlují zejména chybou v určení viskozity. Narůstající odchylku od experimentálních dat pro vysoká podchlazení zdůvodňují rostoucím vlivem difúzních procesů na měřenou rychlost růstu zrna.

Odchylku pro sodné plagioklasy lze rovněž vysvětlit změnou reakčního mechanismu a tedy i změnou funkce  $Y_R$  se složením směrem k albitu.

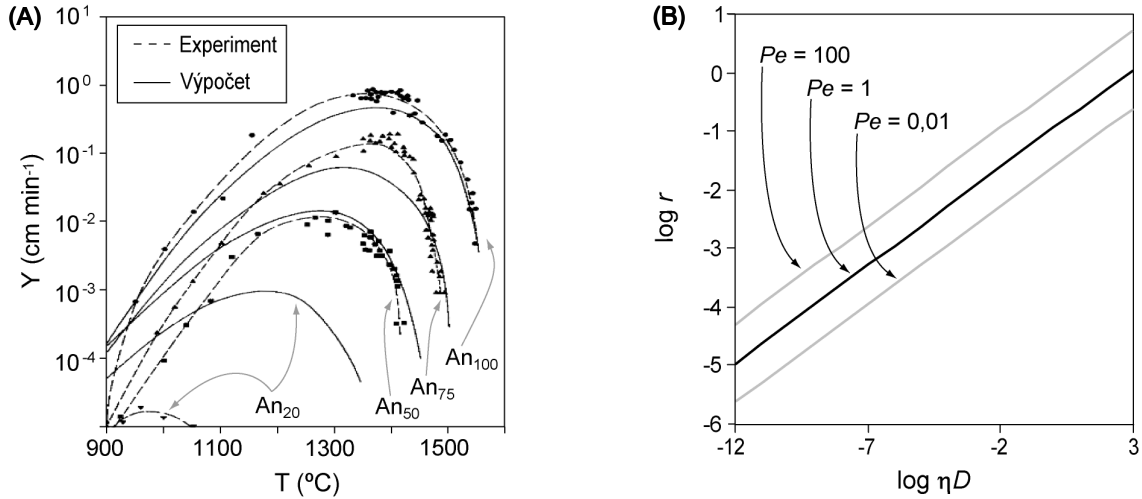
**TAB. 3-1.** Přehled kinetických vztahů pro růstové mechanismy limitované povrchovými procesy.

Mechanismus	Rovnice	Zdroj
Spirálový růst	$Y = -A_1 \left[ \exp\left(-\frac{\Delta_x G}{RT}\right) - 1 \right] \cdot \Delta_x G \cdot \tanh\left(-\frac{B_1}{\Delta_x G}\right)$	Lasaga (1998)
Povrchová nukleace	$Y = A_2 \frac{T}{\eta} \cdot \exp\left(\frac{B_2}{T\Delta_x G}\right) \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta_x G}{RT}\right) \right]$	Reinsch et al. (2008)
Kontinuální růst	$Y = \frac{Y_R}{\eta} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta_x G}{RT}\right) \right]$	Muncill & Lasaga (1987)

Označení veličin:  $Y$  je rychlost růstu,  $Y_R$  redukovaná rychlost růstu,  $\Delta_x G$  Gibbsova energie krystalizace,  $R$  univerzální plynová konstanta,  $T$  termodynamická teplota,  $\eta$  viskozita taveniny,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  jsou konstanty.

### 3.5. Teorie difúzí řízeného růstu

V dosavadní diskuzi jsem se zabýval růstem řízeným pouze povrchovými procesy. Čistě difúzní model, který bude uvažován dále, předpokládá, že kinetika děje na fázovém rozhraní je dostatečně rychlá, aby zde udržela rovnovážnou koncentraci složek spotřebovávaných při růstu krystalu. V přírodních podmínkách lze očekávat současné působení obou procesů, tj. kinetika není dostatečně rychlá k udržení rovnovážného složení na povrchu zrna a difúze není dost rychlá k udržení homogenního složení taveniny.



**OBR. 3-4.** (A) Srovnání experimentálně změřené a vypočtené rychlosti růstu plagioklasu v soustavě ab-an (Lasaga, 1982; experimentální data Kirkpatrick et al., 1979). (B) Izolinie Pecletova čísla podle rovnice (3.10) pro součin  $\Delta\rho g = 3000 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-2}$ .

Za předpokladu difúze jedné složky podle Fickova zákona lze pro sféricky symetrické stacionární zrno obklopené taveninou odvodit (např. Lasaga, 1998):

$$Y \equiv \frac{dr}{dt} = D\nu \frac{c_0 - c_{eq}}{r}, \quad (3.7)$$

kde  $Y$  je rychlost růstu,  $r$  poloměr zrna,  $D$  difúzní koeficient v tavenině,  $\nu$  molární objem složky tvořící zrno v pevné fázi,  $c_0$  počáteční a  $c_{eq}$  rovnovážná (na povrchu zrna) koncentrace této složky a  $t$  značí čas. Při odvození této rovnice byla použita aproximace předpokládající stacionární stav koncentračního pole v tavenině. Po integraci platí pro velikost zrna v závislosti na čase

$$r(t) = \sqrt{2D\nu(c_0 - c_{eq})t}. \quad (3.8)$$

Difúzí řízená rychlost růstu je funkcí nerovnováhy a času. Větší a starší zrna, mající kolem sebe širší ochuzenou zónu taveniny, rostou pomaleji.

Dále se budu kvalitativně zabývat významem advekce taveniny kolem zrna na difúzí řízený růst. Její příčinou může být celkové proudění magmatu v rezervoáru nebo pohyb zrn v důsledku vztlačových sil.

Pro tento děj je důležitá přítomnost povrchové vrstvy snížené rychlosti proudění kapaliny vůči zrnům. Její tloušťka vyplývá z mechaniky viskózní kapaliny (např. Chorin & Marsden, 1993). Za předpokladu, že její mocnost je vůči rozměru zrna malá, a že se pohybuje okolním homogenním prostředím spolu se zrnem, dojde uvnitř povrchové vrstvy velmi rychle k ustavení stacionárního stavu s lineárním gradientem koncentrace složky spotřebovávané krystalem. Rychlost růstu zrna bude potom daná látkovým tokem skrz tuto vrstvu, který je, podle 1. Fickova zákona, úměrný gradientu koncentrace.

Odhadem tloušťky povrchové vrstvy na základě bezrozměrných čísel mechaniky kontinua a vlivem konvekce na rychlost rozpouštění zrna se experimentálně zabývali např. Chen & Zhang (2008) pro případ olivínu v bazaltové tavenině.

Relativní vliv advekčních a difúzních procesů na vývoj povrchové vrstvy taveniny lze porovnat pomocí Pecletova čísla, definovaného jako:

$$Pe = \frac{Lu}{D}, \quad (3.9)$$

kde  $L$  je charakteristický rozměr systému (m),  $D$  difúzní koeficient ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) a  $u$  charakteristická advekční rychlost ( $\text{m s}^{-1}$ ). Je-li  $Pe \ll 1$  lze v měřítku systému očekávat dominanci difúzního transportu.

Vezmeme-li poloměr zrna  $r$  jako charakteristické měřítko systému  $L$  a stacionární rychlost pohybu částice ve viskózní kapalině podle Stokesova zákona jako rychlost  $u$  platí dosazením do rovnice (3.9) pro Pecletovo číslo:

$$Pe(r) = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g}{\eta D} r^3, \quad (3.10)$$

přičemž  $\Delta\rho$  je rozdíl hustot taveniny a krystalu,  $\eta$  je viskozita taveniny,  $D$  je difúzní koeficient a  $g$  gravitační zrychlení. Obr. 3-4b ukazuje izolinie Pecletova čísla v závislosti na velikosti zrna a součinu  $\eta D$ .

Nyní odhadněme hodnotu tohoto součinu. Například v soustavě  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  byla experimentálně nalezena závislost mezi viskozitou a difúzním koeficientem pro hliník ve tvaru  $D_{\text{Al}} = (4,302/\eta^{0.8}) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  (Liang et al., 1996a). Zvolíme-li viskozitu například  $\eta = 10^{11} \text{ Pa s}$ , součin  $\Delta\rho g = 3000 \text{ kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$  a Pecletovo číslo  $Pe = 1$ , dostáváme pro poloměr zrna z rovnice (3.10)  $r = 10^{-4} \text{ m}$ . I pro relativně drobná zrna lze v systému o zvolené viskozitě tedy očekávat vliv gravitačního pohybu na složení taveniny kolem nich a následně na jejich rychlost růstu.

### 3.6. Experimentální stanovení kinetiky růstu a rozpouštění

Jak je uvedeno v sekcích 3.4 a 3.5, přísluší různým modelovým mechanismům růstu rozdílné kinetické vztahy. Teoretické a experimentální stanovení těchto vztahů je předmětem současného výzkumu (Lasaga, 1998).

Velmi přesné experimentální stanovení kinetiky růstu nebo rozpouštění je možné s použitím skenovacích interferometrických technik, které s nanometrovým rozlišením zobrazují reliéf povrchu, avšak pouze v médiu průhledném pro použitou vlnovou délku elektromagnetického záření. Tento přístup byl v poslední době použit např. ke studiu kinetiky rozpouštění dolomitu (Lüttge et al., 2003) nebo albitu (Beig & Lüttge, 2006; Lüttge, 2006). Tito autoři zjistili, že v závislosti na míře nerovnováhy se různou měrou uplatňují různé



reakční mechanismy a je jen obtížně možné stanovit rychlost rozpouštění jako jednu spojitou funkci na celém zájmovém intervalu Gibbsovy energie rozpouštění.

Pro krystalizační rychlosti z taveniny, zejména v granitových systémech, existuje méně dat než pro rozpouštění nebo srážení v roztocích (např. Swanson, 1977; Kirkpatrick et al., 1979; Muncill & Lasaga, 1987, 1988). Přestože je pravděpodobné, že krystalizace v těchto systémech bude, podobně jako v roztocích, také předmětem změn mechanismu, dobré shody s experimentem dosahuje jednoduchý kinetický model (Lasaga, 1982) zmíněný v sekci 3.4.3. Tento přístup bude použit jako základ kinetiky děje na fázovém rozhraní v sekci o numerickém modelování krystalizace.



## 4. Modelování krystalizace

Tato sekce bude věnována charakteristice struktury vytvořeného numerického modelu krystalizace pevné fáze z taveniny. Popsaná numerická simulace je jednorozměrná a charakterizuje růst nekonečného poloprostoru nebo, v prvním přiblížení, růst krystalové plochy, jejíž lineární rozměr je mnohem větší než vzdálenost, na které kolmo k ní dochází během růstu ke vzniku výrazných koncentračních a termálních gradientů.

Pro aplikaci modelu na krystalizaci plagioklasu z taveniny o složení albit–anortit–křemen je předpokládán tříložkový chemizmus taveniny a dvousložkový chemizmus rostoucího zrna.

Protože složení zrna je obecně různé od složení taveniny, dochází během růstu k jejímu selektivnímu ochuzení o některé komponenty na hranici zrna a k jejich difúznímu transportu, který je v modelu zohledněn.

Takto zvolené složení je dostatečně jednoduché, aby bylo matematicky snadno obsáhnutelné a umožňuje přitom sledování jevů jakými jsou růstová zonalita zrna nebo vznik povrchové vrstvy taveniny.

Při krystalizaci dochází k uvolnění latentního tepla. Jeho pohyb systémem dává vzniknout teplotním nehomogenitám, které ovlivňují fázovou rovnováhu na rozhraní i transportní vlastnosti taveniny. Tento aspekt je v modelu rovněž zohledněn.

### 4.1. Struktura albit-anortit-křemenné taveniny a volba složek

Aluminosilikátové taveniny jsou v závislosti na složení různou měrou polymerizované kapaliny. Jejich základními stavebními jednotkami jsou tetraedricky koordinované kationty síťotvořičů (zejména  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) spojené atomy kyslíku ve vrcholech tetraedrů. O míře depolymerizace taveniny rozhoduje přítomnost kationtů v roli síťoměničů (alkálie, alkalické zeminy), vážících se na kyslík ve vrcholech tetraedrů a přerušujících tak vazbu s dalším tetraedrem. Pro existenci atomů s oxidačním číslem 3+ v tetraedrické pozici je nutná přítomnost stabilizujících kationtů (alkálie, alkalické zeminy) vyrovnávajících náboj (např. Mysen, 1983).

Z výše uvedeného vyplývá dvojí role alkálií v taveninách, mající zásadní vliv na transportní vlastnosti. Jak ukazují difúzní experimenty v haplogranitovém systému (přibližně  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) (Acosta-Vigil et al., 2006), je mobilita části alkálií stabilizujících hliník v tetraedrické koordinaci efektivně snížena nízkou mobilitou síťotvořiče, zatímco nadbytečné alkálie vykazují rychlou difúzi. Podobný závěr lze učinit pro vápenatý kationt,

který ve stabilizující roli doplňuje vždy náboj dvojice aluminátových tetraedrů. Jeho difúze je v soustavě  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  s difúzí hliníku silně svázána (Liang et al., 1996b).

Na základě současných znalostí nelze rozhodnout, do jaké míry dochází k záměnám sodíku za vápník ve stabilizující pozici. Můžeme učinit následující velmi zjednodušující odhad s použitím Coulombova zákona. Elektrická práce potřebná na oddálení elementárních nábojů ze vzdálenosti odpovídající délce Si – O vazby v tetraedru ( $\sim 0,16$  nm) do nekonečna je asi  $870 \text{ kJ mol}^{-1}$ . To je téměř o řád víc, než aktivační energie pro difúzi sodíku (v soustavě  $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ , Bryce et al., 1999). Potom je nepravděpodobné, že difúze sodíku bude rozhodující měrou akomodována výměnou na stabilizujících pozicích a to samé bude analogicky (a vzhledem k náboji 2+ výrazněji) platit i pro vápník a pro vzájemnou výměnu sodíku a vápníku.

Zájmová soustava ab-an-qz má poměr hliníku ku sodíku a vápníku právě postačující ke stabilizaci veškerého Al v pozici síťotvořiče. Nábojově stabilizované tetraedrické specie  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  a  $\text{SiO}_2$  budou považovány za dále nedělitelné stavební jednotky taveniny v soustavě ab-an-qz. V tavenině je možná také přítomnost složitějších struktur budovaných z tetraedrických jednotek (např. Okuno & Marumo, 1982). Pro mobilitu těchto struktur jako celku by bylo nutné přerušení velkého počtu vazeb a aktivační energie asociovaná s tímto modelem difúzního transportu by zřejmě byla neúměrně vysoká. Také pravděpodobně neexistuje důvod k zachování jejich integrity a transport může probíhat na bázi tetraedrů vyměňujících si pozice ve složitější dynamické struktuře.

V souladu s výše uvedenými hypotézami byly pro účely řešení difúze a kinetiky fázové transformace zvoleny jako složky popisující chemizmus taveniny tetraedrické nábojově neutrální specie  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  a  $\text{SiO}_2$ . Soustava ab-an-qz je podmnožinou lineárního obalu těchto nových komponent (obr. 4-1).

Pro účely termodynamiky budou jako složky uvažovány specie s osmi kyslíkovými atomy křemen  $\text{Si}_4\text{O}_8$  a koncové členy plagioklasové řady albit a anortit, což umožňuje použití existujících modelů míšení v taveninách (Holland & Powell, 2001). Tím je, oproti výše uvedené soustavě pro řešení difúze a kinetiky, zúženo spektrum iniciálního složení simulované taveniny. Aktuální složení taveniny v žádném bodě simulované oblasti v důsledku krystalizace plagioklasu a v důsledku difúzního transportu neopustí soustavu ab-an-qz (při výchozím složení náležejícím také této soustavě).

Složení zrna rostoucího z taveniny bude popsáno jako lineární kombinace koncových členů plagioklasové řady albitu  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  a anortitu  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

## 4.2. Termodynamika a kinetika fázové transformace

### 4.2.1. Termodynamická řídící síla pro krystalizaci v obecné soustavě

V této sekci bude na základě termodynamiky odvozena rovnice pro výpočet složení pevné fáze krystalizující z taveniny o známém chemizmu a pro výpočet termodynamické řídící síly pro tuto fázovou transformaci.

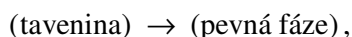
Nechť je složení taveniny popsáno složkami A, B a C a složení krystalizující pevné fáze složkami A a B. Potom za rovnováhy taveniny s pevnou fází platí

$$\mu_A^{(s)} = \mu_A^{(l)}, \quad \mu_B^{(s)} = \mu_B^{(l)}, \quad (4.1)$$

kde  $\mu_i^{(l)}$  resp.  $\mu_j^{(s)}$  jsou chemické potenciály složky  $i$  v tavenině, resp. složky  $j$  v pevné fázi. Mimo rovnováhu se rovnice (4.1) změní o Gibbsovu energii fázové transformace,  $\Delta_x G_{AB}$ :

$$\begin{aligned} \mu_A^{(s)} - \Delta_x G_{AB} &= \mu_A^{(l)}, \\ \mu_B^{(s)} - \Delta_x G_{AB} &= \mu_B^{(l)}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Gibbsova energie fázové transformace zavedená výše uvedenými vzorci má význam Gibbsovy energie symbolicky zapsané reakce



tedy Gibbsovy energie krystalizace.

Vztahy (4.2) spolu s identitou pro dvousložkovou pevnou fází

$$X_A^{(s)} + X_B^{(s)} = 1, \quad (4.3)$$

kde  $X_j^{(s)}$  je molární zlomek složky  $j$  v pevné fázi, představují systém tří rovnic pro tři hledané veličiny  $X_A^{(s)}$ ,  $X_B^{(s)}$  a  $\Delta_x G_{AB}$  určující složení pevné fáze krystalizující z taveniny o daném složení a termodynamickou řídící sílu pro krystalizaci.

Všechny výpočty budou prováděny pro tlak  $p = 1$  bar. Složení taveniny určuje chemické potenciály komponent A, B a C. S použitím Berman-Brownovy konvence platí pro chemický potenciál složky  $i$  v tavenině vztah

$$\mu_i^{(l)} = \Delta_f H_i^{T(l)} - TS_i^{T(l)} + n^{(l)} RT \ln X_i^{(l)} \gamma_i, \quad (4.4)$$

přičemž  $\Delta_f H_i^{T(l)}$  je entalpie tvorby čisté složky  $i$  z prvků za teploty  $T$  v kapalném skupenství,  $S_i^{T(l)}$  je absolutní entropie čisté složky  $i$  za teploty  $T$  v kapalném skupenství,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $n^{(l)}$  počet pozic, na kterých dochází k míšení v tavenině (*site multiplicity*) a  $\gamma_i$  je aktivitní koeficient složky  $i$ .

Za předpokladu konstantní tepelné kapacity platí pro entalpii a entropii složky  $i$  za teploty  $T$  na základě hodnot ve standardním stavu vztahy

$$\begin{aligned}\Delta_f H_i^T &= \Delta_f H_i^o + c_{Pi} (T - T_0) \\ S_i^T &= S_i^o + c_{Pi} \ln \frac{T}{T_0},\end{aligned}\quad (4.5)$$

kde  $\Delta_f H_i^o$  je formační entalpie složky  $i$  za teploty standardního stavu  $T_0$ ,  $S_i^o$  je absolutní entropie složky  $i$  za teploty standardního stavu a  $c_{Pi}$  je tepelná kapacita složky  $i$  za konstantního tlaku.

Neideální míšení v tavenině je parametrizované ternárním symetrickým Margulesovým rozvojem členu  $n^{(l)}RT \ln \gamma_i$ . Podle Mukhopadhyay et al. (1993), má potom vztah (4.4) pro tři složky taveniny tvar

$$\begin{aligned}\mu_A^{(l)} &= \Delta_f H_A^{T(l)} - TS_A^{T(l)} + n^{(l)}RT \ln X_A^{(l)} + (1 - X_A^{(l)})X_B^{(l)}W_{AB}^{(l)} + (1 - X_A^{(l)})X_C^{(l)}W_{AC}^{(l)} - X_B^{(l)}X_C^{(l)}W_{BC}^{(l)}, \\ \mu_B^{(l)} &= \Delta_f H_B^{T(l)} - TS_B^{T(l)} + n^{(l)}RT \ln X_B^{(l)} + (1 - X_B^{(l)})X_A^{(l)}W_{AB}^{(l)} + (1 - X_B^{(l)})X_C^{(l)}W_{BC}^{(l)} - X_A^{(l)}X_C^{(l)}W_{AC}^{(l)}, \\ \mu_C^{(l)} &= \Delta_f H_C^{T(l)} - TS_C^{T(l)} + n^{(l)}RT \ln X_C^{(l)} + (1 - X_C^{(l)})X_A^{(l)}W_{AC}^{(l)} + (1 - X_C^{(l)})X_B^{(l)}W_{BC}^{(l)} - X_A^{(l)}X_B^{(l)}W_{AB}^{(l)},\end{aligned}\quad (4.6)$$

kde  $W_{ij}^{(l)}$  jsou Margulesovy parametry a  $X_i^{(l)}$  je molární zlomek složky  $i$  v tavenině.

Pro míšení složek A a B v pevné fázi použijeme binární symetrický Margulesův model. Dosazením Margulesových rozvoů podle Mukhopadhyay et al. (1993) do rovnice analogické (4.4) dostáváme pro chemické potenciály dvou složek vztahy

$$\begin{aligned}\mu_A^{(s)} &= \Delta_f H_A^{T(s)} - TS_A^{T(s)} + n^{(s)}RT \ln X_A^{(s)} + X_B^{(s)}(1 - X_A^{(s)})W_{AB}^{(s)}, \\ \mu_B^{(s)} &= \Delta_f H_B^{T(s)} - TS_B^{T(s)} + n^{(s)}RT \ln X_B^{(s)} + X_A^{(s)}(1 - X_B^{(s)})W_{AB}^{(s)}.\end{aligned}\quad (4.7)$$

V rovnici (4.7) je  $W_{AB}^{(s)}$  Margulesův parametr,  $n^{(s)}$  počet pozic na kterých dochází k míšení v pevné fázi a entalpie a entropie jsou značeny analogicky k rovnici (4.4).

Dosazením rovnic pro chemické potenciály (4.6) a (4.7) do vztahů (4.2) a eliminací Gibbsovy energie krystalizace se soustava rovnic zjednoduší na jedinou nelineární rovnici pro neznámou  $X_A^{(s)}$  charakterizující složení pevné fáze

$$n^{(s)}RT \ln \frac{X_A^{(s)}}{1 - X_A^{(s)}} + (1 - 2X_A^{(s)})W_{AB}^{(s)} + \mu_B^{(l)} - \mu_A^{(l)} - \Delta_f H_B^{T(s)} + \Delta_f H_A^{T(s)} + T(S_B^{T(s)} - S_A^{T(s)}) = 0. \quad (4.8)$$

Gibbsovu energii pro krystalizaci lze potom vypočítat pomocí jedné z rovnic (4.2).

#### 4.2.2. Termodynamická řídící síla pro krystalizaci v soustavě ab-an-qz

Nyní přejdeme od vztahů zapsaných pro obecnou soustavu s třemi složkami v tavenině a dvěma v pevné fázi k zájmovým komponentám vybraným v sekci 4.1. Zavedeme identity:

$$A \equiv ab, B \equiv an, C \equiv qz. \quad (4.9)$$

Pro míšení v pevném plagioklasu lze použít molekulární model s balancí náboje. Platí tedy  $a_{ab}^{id} = X_{ab}$  a  $a_{an}^{id} = X_{an}$  (Holland & Powell, 2003), kde  $a_i^{id}$  je ideální aktivita složky  $i$ . Z toho plyne, že  $n^{(s)} = 1$ . Neideální příspěvek k tomuto míšení bude popsán symetrickým Margulesovým modelem. Chemické potenciály albitu a anortitu v pevné fázi tedy lze počítat podle vzorců (4.7). Chemické potenciály složek v tavenině jsou určeny rovnicemi (4.6). Míšení je v tomto případě odvozeno z modelu míšení specií s osmi kyslíkovými atomy, tj. qz ( $Si_4O_8$ ), ab ( $NaAlSi_3O_8$ ), an ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), (např. Holland & Powell, 2001) a platí  $n^{(l)} = 1$ .

Složení krystalizujícího plagioklasu lze potom počítat ze složení taveniny pomocí rovnice (4.8) a (4.3), a Gibbsovu energii krystalizace z jedné z rovnic (4.2). Tyto vztahy určují složení nové přírůstkové zóny plagioklasového zrna a termodynamickou řídicí sílu, která je vstupní hodnotou pro výpočet rychlosti krystalizace.

**TAB. 4-1.** Termodynamické vlastnosti čistých složek v soustavě ab-an- $SiO_2$ .

Veličina \ Fáze:	Křemen $SiO_2$	Albit $NaAlSi_3O_8$ (ab)	Anortit $CaAl_2Si_2O_8$ (an)
$\Delta_f H^{(s)}$	-814 341,53 <sup>A</sup>	-3 610 809,65 <sup>A</sup>	-3 499 414,11 <sup>A</sup>
$S^{(s)}$	154,958 <sup>A</sup>	647,932 <sup>A</sup>	748,944 <sup>A</sup>
$V_m^{(s)}$	2,379 <sup>A</sup>	10,422 <sup>A</sup>	10,351 <sup>A</sup>
$\Delta_m H$	7 699 <sup>B</sup>	63 550 <sup>D</sup>	135 562 <sup>E</sup>
$\Delta_m S$	4,540 <sup>B</sup>	46,29 <sup>D</sup>	74,08 <sup>E</sup>
$\Delta_m V_m$	0,249 <sup>C</sup>	0,639 <sup>D</sup>	0,368 <sup>C</sup>
$c_p^{(s)}$	74,513 <sup>A</sup>	326,276 <sup>A</sup>	337,186 <sup>A</sup>
$c_p^{(l)}$	82,5 <sup>C</sup>	358,5 <sup>C</sup>	417,5 <sup>C</sup>
$T_m$	1 696 <sup>B</sup>	1 373 <sup>D</sup>	1 830 <sup>E</sup>

Označení veličin:  $\Delta_f H^{(s)}$  – formační entalpie v pevné fázi ( $J mol^{-1}$ ),  $S^{(s)}$  – absolutní entropie v pevné fázi ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ),  $V_m^{(s)}$  – molární objem v pevné fázi ( $J bar^{-1} mol^{-1}$ ),  $\Delta_m H$  – entalpie tání ( $J mol^{-1}$ ),  $\Delta_m S$  – entropie tání ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ),  $\Delta_m V_m$  – molární objem tání ( $J bar^{-1} mol^{-1}$ ),  $c_p^{(s)}$  – měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku v pevné fázi ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ),  $c_p^{(l)}$  – měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku v kapalně fázi ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ),  $T_m$  – teplota tání (K). Reference: A – Holland & Powell (1998), B – Chase (1998), C – Holland & Powell (2001), D – Lange (2003), E – Weill et al. (1980). Všechna termodynamická data jsou za tlaku 1 baru a teploty tání dané fáze. Hodnoty termodynamických vlastností (s výjimkou teploty tání) specíe  $Si_4O_8$  jsou čtyřnásobkem hodnot pro křemen  $SiO_2$ .

**TAB. 4-2.** Margulesovy parametry symetrického modelu míšení v soustavě ab-an-qz za tlaku 1 bar.

Koncové členy míšení	Fáze	Hodnota ( $J mol^{-1}$ )	Reference
qz – ab	kapalná	11 999,6	Holland & Powell (2001)
qz – an	kapalná	-10 000	Holland & Powell (2001)
ab – an	kapalná	0	Holland & Powell (2001)
ab – an	pevná	3100	Holland & Powell (2003) *

\* – upraveno na binární symetrický model míšení.

Pro účely výpočtu byly použity termodynamické vlastnosti čistých komponent, tj. formační entalpie, entropie, tepelné kapacity za konstantního tlaku atd. (tab. 4-1) a Margulesovy parametry míšení (tab. 4-2).

#### 4.2.3. Kinetika fázové transformace: rychlost růstu plagioklasu

Tato sekce popisuje výpočet lineární rychlosti růstu  $Y$  na základě Gibbsovy energie pro krystalizaci určené z termodynamiky. Pro růst plagioklasu z vlastní taveniny poskytuje dobrou shodu s experimenty upravená kinetika prvního řádu charakterizovaná v sekci 3.4.3 (Lasaga, 1982; Muncill & Lasaga, 1987; Muncill & Lasaga, 1988). Vyjdeme ze vztahu (3.6):

$$Y = \frac{Y_R}{\eta} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta_x G}{RT}\right) \right],$$

kde podíl redukované rychlosti růstu  $Y_R$  a viskozity taveniny  $\eta$  udává rychlost přísunu stavebních jednotek krystalu k jeho povrchu. Redukovaná rychlost růstu, která je funkcí podchlazení, v sobě zahrnuje mikrofyzikální mechanismus děje na fázovém rozhraní a případně jiné transportní mechanismy v tavenině než ty, popsané Einsteinovou inverzní relací mezi viskozitou a difuzivitou.

Experimentální data pro rychlost růstu čistého anortitu z vlastní taveniny v závislosti na podchlazení (Kirkpatrick et al., 1979) lze aproximovat vztahem (Lasaga, 1982), který má po převodu do soustavy jednotek SI tvar

$$\frac{Y_{an}\eta}{\Delta T} = 3,548 \cdot 10^{-8} \Delta T + 3,833 \cdot 10^{-11} (\Delta T)^2 + 6,372 \cdot 10^{-12} (\Delta T)^3 \equiv f(\Delta T), \quad (4.10)$$

kde  $\Delta T = T_L - T$  je podchlazení, tj. rozdíl teploty likvidu a aktuální teploty. Porovnáním posledního vztahu s výrazem (3.6) lze vyjádřit redukovanou růstovou rychlost pro čistý anortit. Za předpokladu neměnnosti mechanismu růstu a difúze stavebních jednotek v tavenině ji lze rozšířit na celý zájmový systém, a po dosazení do rovnice (3.6) platí pro rychlost růstu

$$Y = \frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta_x G_{plg}}{RT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta_x G_{an}}{RT}\right)} \cdot \frac{\Delta T}{\eta} \cdot f(\Delta T) \quad (\text{m s}^{-1}), \quad (4.11)$$

kde  $\Delta_x G_{plg}$  je Gibbsova energie krystalizace plagioklasu o daném složení a  $\Delta_x G_{an}$  je Gibbsova energie krystalizace čistého anortitu za teploty  $T$  a  $f(\Delta T)$  je empirická funkce definovaná výše.

Vztah odvozený podobným způsobem Lasagou (1982), nebo Muncillem a Lasagou (1987, 1988) poskytuje dobrou shodu s experimentálními daty v soustavě ab-an, ne však již v ternární soustavě ab-an-H<sub>2</sub>O. Příčinou může být např. nedostatečná znalost viskozity taveniny (Muncill & Lasaga, 1988) nebo změna reakčního mechanismu.

Ve stávajícím tvaru vztah (4.11) nezohledňuje mj. skutečnost, že ne všechny částice taveniny v ternárním systému narážející na fázové rozhraní s krystalem o dvou složkách

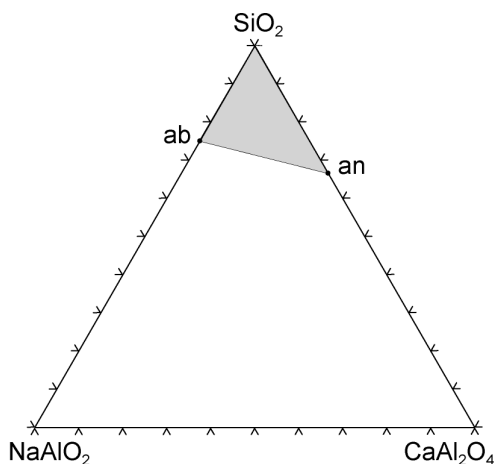


mohou být do zrna inkorporovány z důvodu chemizmu rostoucí pevné fáze. Nyní bude rychlost růstu opravena o tento efekt.

Složení taveniny na fázovém rozhraní je podle sekce 4.1 popsáno molárními zlomky  $X_{\text{NaAlO}_2}^{(l)}$ ,  $X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4}^{(l)}$  a  $X_{\text{SiO}_2}^{(l)}$ . Pro molární zlomky stejných komponent v binárním plagioklasovém zrně platí na základě stechiometrie relace

$$X_{\text{NaAlO}_2}^{(s)} = \frac{1 - X_{\text{an}}}{4 - X_{\text{an}}}, \quad X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4}^{(s)} = \frac{X_{\text{an}}}{4 - X_{\text{an}}}, \quad X_{\text{SiO}_2}^{(s)} = \frac{3 - X_{\text{an}}}{4 - X_{\text{an}}}, \quad (4.12)$$

kde  $X_{\text{an}}$  je molární zlomek anortitu v pevné fázi.



**OBR. 4-1.** Ternární soustava  $\text{NaAlO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ . Zkratka ab značí albit, an anortit. Šedá plocha označuje podsoustavu použitých termodynamických komponent. Osy jsou děleny po 10 % v molárních jednotkách.

Leží-li složení taveniny v soustavě  $\text{NaAlO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$  v podprostoru ab-an-SiO<sub>2</sub> (obr. 4-1), jsou složky budující plagioklasové zrna o rovnovážném složení  $X_{\text{an}}$  v tavenině ředěny dalšími tetraedry SiO<sub>2</sub>. Budeme předpokládat lineární efekt tohoto zředění a rychlost růstu opravíme faktorem

$$\text{korekční součinitel} = \frac{X_{\text{SiO}_2}^{(s)}}{X_{\text{SiO}_2}^{(l)}}. \quad (4.13)$$

Analogicky, leží-li složení taveniny v prostoru ab-an-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NaAlO<sub>2</sub>, dochází k ředění nadbytečnými speciemi CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a NaAlO<sub>2</sub> a oprava bude mít tvar

$$\text{korekční součinitel} = \frac{X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4}^{(l)} + X_{\text{NaAlO}_2}^{(l)}}{X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4}^{(s)} + X_{\text{NaAlO}_2}^{(s)}}. \quad (4.14)$$

Sloučením oprav (4.13) a (4.14) s původním kinetickým vztahem (4.11) dostáváme rovnici pro rychlost růstu plagioklasového zrna v zájmové ternární soustavě ve tvaru

$$Y = \frac{1 - \exp\left(\frac{\Delta_x G_{\text{plg}}}{RT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\Delta_x G_{\text{an}}}{RT}\right)} \cdot \frac{\Delta T}{\eta} \cdot f(\Delta T) \cdot \min\left\{\frac{X_{\text{SiO}_2}^{(s)}}{X_{\text{SiO}_2}^{(l)}}, \frac{X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4}^{(l)} + X_{\text{NaAlO}_2}^{(l)}}{X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4}^{(s)} + X_{\text{NaAlO}_2}^{(s)}}\right\}. \quad (4.15)$$

Poslední kinetický vztah s uvedenou jednoduchou opravou zavádí malou negativní korekci i pro krystalizaci z taveniny o složení na spojnici ab-an (v důsledku „rozevřené smyčky“ na fázovém diagramu plagioklasu je tavenina bohatší  $\text{SiO}_2$  než plagioklas z ní krystalizující). Vzorec (4.15) bude použit pro další modelování krystalizace.

Tento přístup umožňuje extrapolovat rychlosti růstu plagioklasu do složení v soustavě  $\text{NaAlO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ , přičemž viskozita taveniny je chápána jako jednotný ukazatel úměrný pohyblivosti specií budujících pevnou fázi. Podrobnější analýza by vyšetřovala mobilitu každé specíe zvlášť, např. pomocí stopových difuzivit.

Je zajímavé podotknout, že výše provedená oprava pro vícesložkový systém má zřejmě smysl jen pro transformaci do uspořádané fáze a nikoliv zpět do taveniny. Při tavení dochází k rozpouštění všech složek pevné fáze a nenastává rozdělování specií jako při krystalizaci. V případě tavení je tedy opodstatněné použití kinetického vztahu v původním tvaru (4.11). To svědčí o rozdílnosti kinetiky procesů krystalizace a rozpouštění. Krystalizace je, na základě výše uvedených úvah, při účinku stejné řídicí síly a za stejné viskozity taveniny kineticky pomalejším procesem.

Pro použití vztahu (4.15) je třeba znát hodnoty Gibbsovy energie krystalizace plagioklasu  $\Delta_x G_{\text{plg}}$  o daném složení, Gibbsovy energie krystalizace čistého anortitu  $\Delta_x G_{\text{an}}$ , (obě veličiny za krystalizační teploty  $T$ ), teplotu likvidu taveniny  $T_L$  a její viskozitu  $\eta$ . Následující vztahy ukazují, jak budou tyto veličiny vypočítány.

Viskozita taveniny byla vypočtena pomocí modelu Hui & Zhang (2007). Po úpravě pro zájmový systém má rovnice pro viskozitu  $\eta$  (Pa s) tvar

$$\begin{aligned} \log \eta = & \left[ -6,83X_{\text{SiO}_2} - 14,71X_{\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{preb}}} - 19,76X_{\text{CaO}} - 8,43X_{\text{NaAlO}_2} \right] \\ & + \left[ 18,14X_{\text{SiO}_2} + 32,61X_{\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{preb}}} + 22,64X_{\text{CaO}} + 16,12X_{\text{NaAlO}_2} \right] \cdot 1000/T \\ & + \exp\left\{ \left[ 21,73X_{\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{preb}}} - 69,92X_{\text{CaO}} - 3,16X_{\text{NaAlO}_2} \right] \right. \\ & \left. + \left[ 2,16X_{\text{SiO}_2} - 22,10X_{\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{preb}}} + 67,12X_{\text{CaO}} \right] \cdot 1000/T \right\}, \end{aligned} \quad (4.16)$$

kde  $X_i$  je molární zlomek komponenty  $i$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{preb}}$  představuje nadbytečné  $\text{Al}_2\text{O}_3$  po použití veškerého Na do komponenty  $\text{NaAlO}_2$  a  $T$  je teplota v Kelvinech.

Gibbsova energie krystalizace čistého anortitu je definována jako

$$\Delta_x G_{\text{an}} = \Delta_f G_{\text{an}}^{T(s)} - \Delta_f G_{\text{an}}^{T(l)}, \quad (4.17)$$

přičemž členy vpravo jsou formační Gibbsova energie pevného (s), resp. roztaveného (l) anortitu za teploty  $T$ . Z definice formační Gibbsovy energie a za použití vztahů (4.5) (tj. s předpokladem konstantní tepelné kapacity a se zanedbáním účinku tlaku) platí po úpravě rovnice

$$\Delta_x G_{an} = -\Delta_m H_{an}^o + T \Delta_m S_{an}^o + (c_{Pan}^{(s)} - c_{Pan}^{(l)}) \cdot \left( T - T_0 - T \ln \frac{T}{T_0} \right), \quad (4.18)$$

kde  $\Delta_m H_{an}^o$ , resp.  $\Delta_m S_{an}^o$  jsou entalpie, resp. entropie tání anortitu ve standardním stavu,  $c_{Pan}^{(s)}$ , resp.  $c_{Pan}^{(l)}$  jsou tepelné kapacity anortitu za konstantního tlaku v pevném, resp. kapalném skupenství ve standardním stavu,  $T$  je aktuální teplota a  $T_0$  je teplota standardního stavu.

Poslední neznámou veličinou vystupující v kinetické rovnici (4.15) prostřednictvím podchlazení  $\Delta T$  je teplota plagioklasového likvidu  $T_L$  taveniny o daném složení. Bude určena pomocí rovnováh (4.1). Po dosazení za chemické potenciály ze vzorců (4.6) a (4.7) jsou v těchto rovnicích neznámé pouze veličiny  $X_A^{(s)}$  a  $X_B^{(s)}$  definující složení pevné fáze v rovnováze s taveninou a svázané navíc relací (4.3) a teplota  $T$  mající význam teploty likvidu  $T_L$ .

Zavedeme označení:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= T_0 (c_{PA}^{(s)} - c_{PA}^{(l)}) - \Delta_f H_A^{o(s)} + \Delta_f H_A^{o(l)} + (1 - X_A^{(l)}) X_B^{(l)} W_{AB}^{(l)} + (1 - X_A^{(l)}) X_C^{(l)} W_{AC}^{(l)} - X_B^{(l)} X_C^{(l)} W_{BC}^{(l)}, \\ \alpha_2 &= T_0 (c_{PB}^{(s)} - c_{PB}^{(l)}) - \Delta_f H_B^{o(s)} + \Delta_f H_B^{o(l)} + (1 - X_B^{(l)}) X_A^{(l)} W_{AB}^{(l)} + (1 - X_B^{(l)}) X_C^{(l)} W_{BC}^{(l)} - X_A^{(l)} X_C^{(l)} W_{AC}^{(l)}, \\ \beta_1 &= c_{PA}^{(s)} - c_{PA}^{(l)} + S_A^{o(l)} - S_A^{o(s)} - n^{(l)} R \ln X_A^{(l)}, \quad \beta_2 = c_{PB}^{(s)} - c_{PB}^{(l)} + S_B^{o(l)} - S_B^{o(s)} - n^{(l)} R \ln X_B^{(l)}, \\ \delta_1 &= c_{PA}^{(s)} - c_{PA}^{(l)}, \quad \delta_2 = c_{PB}^{(s)} - c_{PB}^{(l)}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

kde symbolika použitá v poslední sadě rovnic je:  $\Delta_f H_i^{o(l)}$ , resp.  $\Delta_f H_i^{o(s)}$  je formační entalpie složky  $i$  ve standardním stavu v kapalném, resp. pevném skupenství,  $S_i^{o(l)}$ , resp.  $S_i^{o(s)}$  je absolutní entropie složky  $i$  ve standardním stavu v kapalném, resp. pevném skupenství,  $c_{Pi}^{(l)}$ , resp.  $c_{Pi}^{(s)}$  je tepelná kapacita za konstantního tlaku složky  $i$  pro tytéž dvě skupenství ve standardním stavu,  $X_i^{(l)}$  je molární zlomek složky  $i$  v kapalné fázi,  $W_{ij}^{(l)}$  jsou Margulesovy parametry pro míšení v tavenině (složky A, B, C),  $R$  je univerzální plynová konstanta. Symboly  $n^{(l)}$  značí počet pozic na kterých dochází k míšení v tavenině (viz sekce 4.2.2). Použité značení komponent A, B a C je v souladu s definicí (4.9), přičemž se, podobně jako v sekci 4.2.2. omezujeme na soustavu ab-an-qz.

Se značením (4.19) nabývá systém rovnic pro neznámé  $T_L$  a  $X_A^{(s)}$  (po substituci z rovnice (4.3)) tvar

$$\begin{aligned} T_L \beta_1 - T \ln \frac{T}{T_0} \cdot \delta_1 + n^{(s)} R T \ln X_A^{(s)} + (1 - X_A^{(s)})^2 W_{AB}^{(s)} - \alpha_1 &= 0, \\ T_L \beta_2 - T \ln \frac{T}{T_0} \cdot \delta_2 + n^{(s)} R T \ln (1 - X_A^{(s)}) + (X_A^{(s)})^2 W_{AB}^{(s)} - \alpha_2 &= 0, \end{aligned} \quad (4.20)$$

kde  $n^{(s)}$  je počet pozic na kterých dochází k míšení v pevné fázi (viz sekce 4.2.2) a  $W_{AB}^{(s)}$  je Margulesův parametr pro míšení v pevné fázi. Tato soustava nelineárních rovnic bude řešena numericky metodou diskutovanou v sekci 4.5.1.

### 4.3. Difúze

Krystalizace pevné fáze o jiném složení než jaké má tavenina vede k chemickému rozdělení složek, vzniku povrchové vrstvy odlišného složení a k jejímu odstraňování chemickou difúzí. Tato povrchová vrstva má zásadní význam pro další růst krystalu a jeho složení.

V této sekci je uveden matematický aparát pro popis difúze v izotropním prostředí a jsou formulovány okrajové podmínky charakterizující modelovaný proces – růst zrna z podchlazené taveniny. Dále jsou na základě experimentálních dat odvozeny jednoduché vztahy dávající do souvislosti difuzivitu se složením taveniny v soustavě  $\text{NaAlO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ .

Difúze v krystalické fázi je o několik řádů pomalejší než v tavenině (např. Brady, 1995) a bude pro účely dalšího modelování zanedbána. Tato volba umožní zachování nezměněné chemické zonality zrn. Vliv difúze v pevné fázi je také možné vypočítat dodatečně, použitím primární zonality jako počáteční podmínky pro difúzní rovnici aplikovanou na pevnou fázi.

#### 4.3.1. Matematický popis vícesložkové difúze

Pro popis jednosložkové difúze našla uplatnění empirická Fickova rovnice. Předpokládá lineární závislost mezi difúzním tokem<sup>1</sup> a gradientem koncentrace rozpuštěné látky. Diferenciální rovnice difúze je potom důsledkem zachování hmoty a vyplývá z rovnice kontinuity. Je-li přítomno více složek ve větších než stopových koncentracích, což je případ silikátových tavenin geologického zájmu, může nastat jejich vzájemné ovlivňování. V takových systémech je používán zobecněný Fickův zákon, předpokládající lineární závislost difúzního toku každé složky na gradientech koncentrací všech složek.

Pro difúzní tok v izotropním médiu o  $n + 1$  složkách platí (např. Ganguly, 2002):

$$\begin{pmatrix} J_1^D \\ J_2^D \\ \vdots \\ J_n^D \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} D_{11}^{n+1} & D_{12}^{n+1} & \dots & D_{1n}^{n+1} \\ D_{21}^{n+1} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ D_{n1}^{n+1} & \dots & \dots & D_{nn}^{n+1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \nabla c_1 \\ \nabla c_2 \\ \vdots \\ \nabla c_n \end{pmatrix}, \quad (4.21)$$

kde  $J_i^D$  je difúzní tok složky  $i$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $c_i$  je koncentrace složky  $i$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $D_{ij}^{n+1}$  jsou difúzní koeficienty ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) s  $n + 1$  složkou uvažovanou jako závislou a symbol  $\nabla$  značí operátor gradient. Experimentálně získané difúzní koeficienty jsou ve vztažné soustavě, vůči které je celkový tok objemu nulový. Proto je difúzní tok složky  $n + 1$  svázán s toky složek  $1, 2, \dots, n$  požadavkem (Kirkwood et al., 1960)

<sup>1</sup> V následujícím textu bude pro stručnost vektor  $J$  s jednotkami  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  nazýván difúzním tokem. Ve fyzikální literatuře je pro tuto veličinu, mající význam toku normovaného plochou, obvykle užíván název hustota toku.

$$\mathbf{J}_{n+1}^D = \frac{-1}{V_{m,n+1}} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^D V_{mi}, \quad (4.22)$$

kde  $V_{mi}$  je molární objem složky  $i$ .

Pohybuje-li se dále vztažná soustava pozorovatele vůči tavenině v určitém bodě rychlostí  $\mathbf{v}$ , nastává v tomto bodě advekční tok

$$\mathbf{J}_i^A = -c_i \mathbf{v}, \quad i \in \{1, \dots, n+1\}. \quad (4.23)$$

Za předpokladu, že další toky (např. Sorretův) jsou zanedbatelné, je celkový tok složky  $i$  součtem difúzního a advekčního toku. Rovnice difúze vyplývá z rovnice kontinuity, kterou aplikujeme na difúzní a advekční tok z rovnic (4.21), resp. (4.23) ve tvaru

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i - c_i \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad \text{kde } \mathbf{J}_i = \mathbf{J}_i^D + \mathbf{J}_i^A, \quad i \in \{1, \dots, n+1\}, \quad (4.24)$$

a kde  $\nabla \cdot$  značí divergenci a  $t$  je čas. Tento tvar je odvozen pro prostorový element o časově proměnném objemu (příloha A) a umožňuje uvažovat změnu vzdáleností ve vztažné soustavě („deformaci“ vztažné soustavy pozorovatele). To bude s výhodou použito při numerickém řešení problému.

Výsledná rovnice difúze má po aplikaci několika identit vektorové analýzy pro  $i$ -složku tvar

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^n (\nabla D_{ij} \cdot \nabla c_j + D_{ij} \nabla^2 c_j) + \nabla c_i \cdot \mathbf{v}, \quad i \in \{1, \dots, n\}, \quad (4.25)$$

kde  $D_{ij}$  jsou difúzní koeficienty s  $n+1$  složkou jako závislou, symbol  $\nabla^2$  je Laplaceův operátor a tečka značí skalární součin vektorů. Suma v této rovnici má význam příspěvků ke změně koncentrace způsobených difúzním tokem, přičemž levý člen v sumě je důsledkem prostorové variability difúzních koeficientů, např. v důsledku variabilní teploty nebo složení taveniny. Člen napravo za sumou je příspěvek ke změně koncentrace způsobený advekčním tokem.

Zbývá nalézt chování (koncentraci) závislé složky  $n+1$  v čase. Z rovnice (4.24) plyne s použitím vztahu (4.22)

$$\frac{\partial c_{n+1}}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( -\frac{1}{V_{m,n+1}} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^D V_{mi} + \mathbf{J}_{n+1}^A \right) - c_{n+1} \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (4.26)$$

Z výrazu (4.24) a (4.23) je zřejmá rovnost pro divergenci difúzního toku

$$-\nabla \cdot \mathbf{J}_i^D = \frac{\partial c_i}{\partial t} - \nabla c_i \cdot \mathbf{v}, \quad i \in \{1, \dots, n\}. \quad (4.27)$$

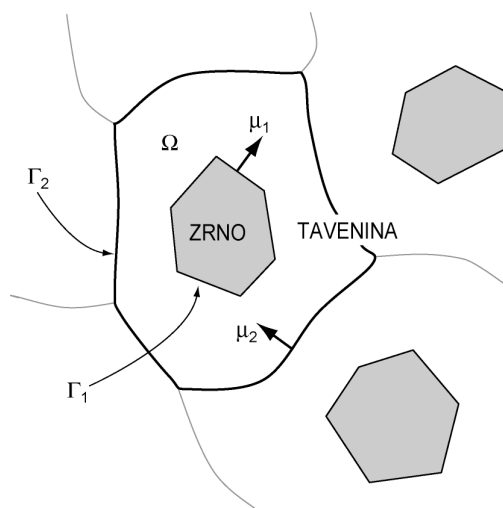
Dosazením posledního výrazu do rovnice (4.26) a z vlastností operátoru divergence vyplývá pro časovou změnu koncentrace závislé složky

$$\frac{\partial c_{n+1}}{\partial t} = \frac{1}{V_{m,n+1}} \sum_{i=1}^n V_{mi} \left( -\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla c_i \cdot \mathbf{v} \right) + \nabla c_{n+1} \cdot \mathbf{v}. \quad (4.28)$$

Rovnice (4.25) spolu s (4.28) představují úplnou sadu rovnic popisující spolu s okrajovými podmínkami (typickými pro danou úlohu) vývoj koncentrace všech  $n + 1$  složek systému v prostoru a čase. Tyto okrajové podmínky pro případ růstu zrna z taveniny budou odvozeny v následující sekci. Zbývající vstupní proměnnou jsou materiálové vlastnosti reprezentované maticí difúzních koeficientů, která je obecně funkcí teploty, tlaku a složení taveniny (viz sekce 4.3.3 a 4.3.4).

#### 4.3.2. Okrajové a počáteční podmínky difúzní rovnice pro růst zrna z taveniny

Difúzní rovnici budeme řešit na oblasti taveniny tvořící okolí zájmového zrna. Označme  $\Omega$  tuto oblast a  $\Gamma_1$  její hranici s pevným zrnem. Dále označme  $\Gamma_2$  její „vnější“ hranici a definujme jednotkové vektory  $\mu_1$  a  $\mu_2$  ve směru vnitřních normál k plochám  $\Gamma_1$  a  $\Gamma_2$ .



**OBR. 4-2.** Schéma řešené úlohy s vysvětlením značení použitého v textu.

Na hranici  $\Gamma_2$  předepíšeme podmínku nulového difúzního toku všech složek skrz tuto hranici

$$\nabla c_i \cdot \mu_2 = 0, \quad i \in \{1, \dots, n+1\}, \quad (4.29)$$

kde  $c_i$  je koncentrace složky  $i$ . Tuto volbu lze interpretovat jako umístění hranice  $\Gamma_2$  do difúzního „rozvodí“ mezi zrna.

V jednorozměrném kartézském případě tedy platí Neumannova podmínka

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{x=\Gamma_2} = 0, \quad i \in \{1, \dots, n+1\}, \quad (4.30)$$

kde  $x$  je prostorová souřadnice.

Plocha  $\Gamma_1$  představuje hranici tavenina-zrno, proto veškeré složky spotřebovované zrnem při růstu nebo uvolňované při rozpouštění musí protékat touto plochou:

$$\oint_{\Gamma_1} \mathbf{J}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_i dS = -\frac{dn_i}{dt}, \quad i \in \{1, \dots, n+1\}, \quad (4.31)$$

kde  $dn_i/dt$  je časová derivace látkového množství složky  $i$  obsaženého v zrně, která je při růstu zrna kladná.  $\mathbf{J}_i$  představuje tok složky  $i$ . Znaménko mínus v poslední rovnici je důsledkem toho, že tok způsobený spotřebou látek zrnem má opačnou orientaci než normála hranice  $\Gamma_1$ , tak jak byla definována.

Rychlost, s jakou látkové množství složky  $i$  přechází z taveniny do pevné fáze musí být svázána s lineární rychlostí růstu zrna  $Y$ , danou kinetickou rovnicí (4.15) a složením krystalizující pevné fáze, známým na základě Gibbsových podmínek rovnováhy (rovnice (4.8)). Na základě elementárních úvah platí rovnice

$$\frac{dn_i}{dt} = SY \frac{X_i^{(s)}}{\sum_{j=1}^{n+1} X_j^{(s)} V_{mj}^{(s)}}, \quad i \in \{1, \dots, n+1\}, \quad (4.32)$$

kde  $V_{mj}^{(s)}$  je molární objem složky  $j$  v pevné fázi (tab. 4-3),  $X_i^{(s)}$ , resp.  $X_j^{(s)}$  je molární zlomek složky  $i$ , resp.  $j$  v pevné fázi a  $S$  je obsah plochy  $\Gamma_1$ .

V jednorozměrném případě je tok konstantní přes celou plochu  $\Gamma_1$  a integrál ve výrazu (4.31) se redukuje na násobení. Po dosazení ze vzorce (4.32) mají hraniční podmínky na této ploše tvar

$$J_i = -Y \frac{X_i^{(s)}}{\sum_{j=1}^{n+1} X_j^{(s)} V_{mj}^{(s)}}, \quad i \in \{1, \dots, n\}. \quad (4.33)$$

**TAB. 4-3.** Termodynamické vlastnosti složek vyjádřených pomocí tetraedrů.

Veličina \ Fáze:	SiO <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
$V_m^{(s)}$	2,379	3,285	5,593
$V_m^{(l)}$	2,628	3,177	5,463
$c_p^{(l)}$	82,5	111,0	252,5

Označení veličin:  $V_m^{(s)}$  – molární objem v pevné fázi ( $J \text{ bar}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $V_m^{(l)}$  – molární objem v kapalně fázi ( $J \text{ bar}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $c_p^{(l)}$  – měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku v kapalně fázi ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Všechna termodynamická data jsou za tlaku 1 baru. Hodnoty vypočteny lineární algebraickou transformací na základě hodnot z tab. 4-1.

Zbývajícím podmínkou na hranici  $\Gamma_1$  je podmínka pro hodnoty koncentrace závislé složky C. Na základě hmotové a objemové bilance v libovolném elementu taveniny platí pro koncentraci složky C

$$c_C = \frac{1 - c_A V_{mA}^{(l)} - c_B V_{mB}^{(l)}}{V_{mC}^{(l)}}, \quad (4.34)$$

kde  $V_{mi}^{(l)}$  je molární objem složky  $i$  v tavenině (tab. 4-3).

Podmínky (4.30) pro všechny složky na hranici  $\Gamma_2$  a (4.33) pro složky A a B, resp. (4.34) pro složku C na ploše  $\Gamma_1$  představují okrajové podmínky pro řešení difúzní rovnice na množině  $\Omega \cup \Gamma_1 \cup \Gamma_2$ .

Jako počáteční podmínka budou udány známá koncentrační pole všech tří komponent

$$c_A = c_A^0, \quad c_B = c_B^0, \quad c_C = c_C^0, \quad (4.35)$$

na téže množině.

#### 4.3.3. Matice difúzních koeficientů: obecný tvar v soustavě $\text{NaAlO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$

V této sekci bude určena matice difúzních koeficientů pro řešení rovnice (4.25). V soustavě o třech složkách je tato matice typu  $2 \times 2$ , přičemž třetí složka je zvolena jako závislá. Volba závislé komponenty není fyzikálně nijak určena; matice difúzních koeficientů mají při různých závislých složkách obecně různý tvar, jsou ale jednoznačně převoditelné (např. Liang et al., 1996b, rovnice 6a až 6d) a výsledné koncentrační profily jsou numericky shodné. Pro účely tohoto modelu bude zvolena komponenta  $\text{SiO}_2$  jako závislá.

Matice koeficientů pro popis difúze v zájmové soustavě  $\text{NaAlO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$  má tedy tvar

$$D = \begin{pmatrix} D_{\text{NaAlO}_2\text{-NaAlO}_2}^{\text{SiO}_2} & D_{\text{NaAlO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4}^{\text{SiO}_2} \\ D_{\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-NaAlO}_2}^{\text{SiO}_2} & D_{\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4}^{\text{SiO}_2} \end{pmatrix}. \quad (4.36)$$

Experimentální určení matic difúzních koeficientů bylo doposud provedeno jen pro relativně úzké spektrum složení ternárních nebo složitějších tavenin. Uvažované soustavy se dotýkají práce Lianga (Liang et al., 1996b; Liang & Davis, 2002) a Chakrabortyho et al. (1995) vykonané v soustavě  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , resp.  $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Tyto a další práce obvykle řeší difúzi ve smyslu koncentrací a difúzních koeficientů pro oxidové složky bez ohledu na povahu specií reálně migrujících v tavenině.

Vzhledem k vysoké mobilitě samotných alkálií a alkalických zemin ve srovnání se síťotvořiči (např. Freda & Baker, 1998), bude difuzivita složek zájmového systému v přiblížení považována za řízenou právě síťotvořiči, tedy Al, bez ohledu na to, jaký atom funguje v roli balance náboje.

Uvažujme nejprve systém, kde existuje pouze gradient koncentrace složky  $\text{NaAlO}_2$  (a příslušný opačný gradient koncentrace závislé komponenty  $\text{SiO}_2$ ). Potom veškerý tok Al, vyvolaný tímto gradientem, je dán tokem specií  $\text{NaAlO}_2$  a ze stechiometrie plyne identita

$$J_{\text{NaAlO}_2} = 2J_{\text{Al}_2\text{O}_3}. \quad (4.37)$$

Dosazením z rovnice pro difúzní tok (4.21) a použitím vztahu

$$\frac{1}{2} \nabla c_{\text{NaAlO}_2} = \nabla c_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad (4.38)$$



který pro uvažovaný případ plyne z linearitý operátoru gradientu, dostáváme pro prvek  $D_{11}$  matice difúzních koeficientů vztah

$$D_{\text{NaAlO}_2\text{-NaAlO}_2}^{\text{SiO}_2} = D_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3}^{\text{SiO}_2} \cdot \quad (4.39)$$

V tomto výrazu dále používáme předpoklad, že veškerý tok Al je řízen pouze síťotvořiči.

Analogicky, pro systém, kde existuje pouze gradient  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  a závislé komponenty, platí pro prvek  $D_{22}$  rovnice

$$D_{\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4}^{\text{SiO}_2} = D_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3}^{\text{SiO}_2} \cdot \quad (4.40)$$

Dosazením zpět do rovnice (4.21) a s použitím stechiometrické identity

$$J_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2} J_{\text{NaAlO}_2} + J_{\text{CaAl}_2\text{O}_4} \quad (4.41)$$

se lze přesvědčit, že koeficienty určené vztahy (4.39) a (4.40) způsobují tok komponent  $\text{NaAlO}_2$  a  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  odpovídající celkovému toku hliníku. Při této jednoduché analýze pro nedostatek dalších dat zanedbáváme možné křížové interakce v podobě nediagonálních prvků v difúzní matici.

Výsledná matice difúzních koeficientů, která bude použita pro další modelování, má po zavedení zápis zjednodušujícího označení  $D_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3}^{\text{SiO}_2} \equiv D_{\text{Al}}$  tvar

$$D = \begin{pmatrix} D_{\text{Al}} & 0 \\ 0 & D_{\text{Al}} \end{pmatrix}. \quad (4.42)$$

#### 4.3.4. Matice difúzních koeficientů: závislost na teplotě a složení taveniny

Na základě výsledku předchozí sekce (rovnice (4.42)), stačí pro určení matice  $D$  nalézt pouze difúzní koeficient  $D_{\text{Al}}$ . Jeho variace se složením taveniny a teplotou potom určují celou difúzní matici.

Pro charakterizaci závislosti difúzního koeficientu na složení byly různými autory použity vztahy typu Eyringovy rovnice, které vztahují difuzivitu nepřímo úměrně k viskozitě taveniny (např. Baker, 1995), nebo empirické mocninné závislosti na viskozitě (Liang et al., 1996a; Mungall, 2002).

Pro určení hodnoty  $D_{\text{Al}}$  byly využity experimentální difúzní koeficienty Lianga et al. (1996b) pro pět složení v soustavě  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  za teploty  $1500^\circ\text{C}$  a tlaku  $1\text{ GPa}$ . Ze všech osmi datových bodů byly vybrány ty, které jsou založené na měření difúzních párů ve více směrech kompozičního prostoru.

Na základě molekulárně dynamických simulací (Bryce et al., 1999) a experimentálních měření (Liang & Davis, 2002; Freda & Baker, 1998) lze očekávat, že vliv změny tlaku  $1\text{ GPa}$  nezpůsobí větší změnu difúzních koeficientů než cca  $10\%$ , což je v mezích chyby stanovení použitých dat a tato data postačí pro naši analýzu. Difuzivity

změřené za tlaku 1 GPa budou tedy přímo srovnávány s hodnotami měřenými za normálního tlaku bez dalších korekcí.

Dále byla využita měření Chakrabortyho et al. (1995), získaná pro tři složení v prostoru  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  za teplot v rozmezí 1100 °C až 1600 °C a za atmosférického tlaku. Tento systém s draslíkem byl interpretován jako analog soustavy s Na. To je opodstatněno podobností K a Na; hledaný model má spojit difuzivitu s viskozitou taveniny, ale viskozitní modely (např. Hui & Zhang, 2007) pracují s K a Na ekvivalentně. Navíc jde o jediné možné řešení při absenci dat pro analogickou soustavu  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ .

Z dat Chakrabortyho et al. (1995) byly zájmové elementy difúzních matic pomocí arrheniovské teplotní závislosti aplikované na tyto koeficienty (Liang & Davis, 2002) přepočteny na teplotu 1500 °C. Aktivační energie pro difúzi byla ve dvou ze tří bodů získána z měření za více teplot při konstantním složení, které byly aproximovány zápornou exponenciální závislostí.

Ke všem složením taveniny byla pomocí modelu Hui & Zhang (2007), rovnice (4.16), vypočtena viskozita za teploty 1500 °C (komponenta  $NaAlO_2$  v této rovnici představuje také  $KAlO_2$ ).

Výslednou sadou osmi párů viskozity  $\eta$  a difúzního koeficientu  $D_{Al}$ , pokrývajících rozpětí viskozit téměř 7 řádů, byla numericky proložena exponenciální funkce

$$D_{Al}^{T=1773} = 1,3691 \cdot e^{-1,1466 \cdot \log \eta} \quad (\times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}), \quad (4.43)$$

vyčerpávající rozptyl dat s kvalitou  $R^2 = 0,93$ . Tato rovnice bude použita jako model pro výpočet difuzivity v soustavě  $NaAlO_2-CaAl_2O_4-SiO_2$  na základě viskozity za teploty 1500 °C.

Zbývajícím krokem je nalezení aktivační energie pro difúzi, která je funkcí složení taveniny a umožňuje výpočet difuzivity za libovolné teploty. Na základě teoretických úvah lze předpokládat, že chovají-li se difúzní koeficienty jednosložkové difúze s teplotou podle Arrheniova zákona, musí stejná závislost platit i pro prvky matice difúzních koeficientů (Liang & Davis, 2002).

S využitím molekulárně dynamických simulací binární soustavy  $SiO_2-NaAlO_2$  byla nalezena závislost aktivační energie pro difúzi hliníku na molárním poměru  $SiO_2/Al_2O_3$  v tavenině (Bryce et al., 1999), která je aproximovatelná funkcí

$$E_a = 25,55 \frac{X_{SiO_2}}{X_{Al_2O_3}} + 194,1 \quad (\text{kJ mol}^{-1}) \quad (4.44)$$

s kvalitou aproximace  $R^2 = 0,97$ . Tato závislost poskytuje hodnoty v dobré shodě s hodnotou  $E_a = 390 \text{ kJ mol}^{-1}$  nalezenou z dat Chakrabortyho et al. (1995) pro chemicky blízký systém.

Pro nedostatek dalších experimentálních dat bude na základě předpokládané podobnosti soustav  $SiO_2-NaAlO_2$  a  $SiO_2-CaAl_2O_4$  vzorec (4.44) použit pro extrapolaci aktivační energie pro difúzi hliníku v celé soustavě  $NaAlO_2-CaAl_2O_4-SiO_2$ . Jeho nevýhodou je, že byl odvozen ze simulací, kde molární poměr  $SiO_2/Al_2O_3$  nabývá hodnot 0 až 6. Pro velmi  $SiO_2$  bohaté taveniny v důsledku hyperbolické povahy závislosti tento vzorec nefyzikálně diverguje. Realističnost tohoto vztahu je opodstatněná ještě pro  $SiO_2/Al_2O_3 = 8$ ,

což je složení výše diskutovaného Chakrabortyho et al. (1995) experimentu, avšak pro vyšší hodnoty tohoto poměru bude aktivační energie považována za konstantní  $E_a = 399 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Výsledkem je určení matice difúzních koeficientů ve tvaru (4.42) na základě viskozity taveniny pomocí rovnice (4.43) a její přepočtení na zájmovou teplotu pomocí arrheniovské závislosti s aktivační energií určenou vztahem (4.44).

## 4.4. Vedení tepla

### 4.4.1. Řídící rovnice pro tepelný transport v heterogenním prostředí

Matematický popis tepelného transportu je podobný aparátu používanému pro popis chemické difúze. K určení tepelného toku<sup>2</sup>  $\mathbf{q}^C$  ( $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) způsobeného vedením tepla v látkovém prostředí je obvykle používán lineární Fourierův zákon. Dává do úměry tepelný tok a gradient teploty  $T$

$$\mathbf{q}^C = -\lambda \nabla T, \quad (4.45)$$

kde konstantou úměrnosti je koeficient tepelné vodivosti  $\lambda$  (např. Feynman et al., 2000).

Ve vztažené soustavě pohybující se vůči prostředí, kde je vedení tepla vyšetřováno, rychlostí  $\mathbf{v}$ , nastává dále advekční tepelný tok

$$\mathbf{q}^A = -c_H \rho T \mathbf{v}, \quad (4.46)$$

jak vyplývá z energetické bilance. Veličina  $c_H$  v posledním výrazu je tepelná kapacita vztažená na jednotku hmotnosti (za konstantního tlaku) a  $\rho$  je hustota prostředí.

Dále použijeme rovnici kontinuity, dávající do souvislosti časovou změnu entalpie v jednotkovém objemu s divergencí tepelného toku, a to ve formě pro element o časově proměnném objemu, analogicky jako při odvození rovnice difúze (viz sekce 4.3.1. a příloha A)

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{q}^C + \mathbf{q}^A) - H \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (4.47)$$

Symbol  $H = \rho c_H T$  značí množství tepla (entalpie) na jednotkový objem ( $\text{J m}^{-3}$ ),  $\nabla \cdot$  je divergence a  $t$  je čas.

Dosazením za  $H$  a za tepelné toky z rovnic (4.45) a (4.46) po úpravě dostáváme rovnici pro tepelný transport

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{c_H \rho} \left[ \lambda \nabla^2 T + \nabla \lambda \cdot \nabla T + \nabla (c_H \rho T) \cdot \mathbf{v} - T \frac{\partial}{\partial t} c_H \rho \right], \quad (4.48)$$

<sup>2</sup> Vektor  $\mathbf{q}$  s jednotkami  $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$  zde bude pro stručnost nazýván tepelným tokem. Ve fyzikální literatuře je pro tuto veličinu, mající význam tepelného toku v  $\text{J s}^{-1}$  normovaného plochou, obvykle užíván název hustota tepelného toku.

kde tečka značí skalární součin vektorů. První člen vlevo v této rovnici má význam „klasické“ rovnice vedení tepla v homogenním prostředí bez advekce. Druhý člen přidává vliv nehomogenit tepelné vodivosti. Třetí člen má význam změny teploty způsobené advekčním tokem. Poslední člen je důsledkem časové variability hustot a tepelných kapacit prostředí, která nastává v důsledku látkového transportu. Nezapočítání tohoto členu by porušilo zachování energie v měřítku zájmové domény.

#### 4.4.2. Okrajové a počáteční podmínky tepelné transportní rovnice pro růst zrna z taveniny

V této sekci budou uvedeny okrajové podmínky rovnice transportu tepla, charakterizující růst zrna z taveniny. Podobně jako v sekci 4.3.2 označíme  $\Gamma_1$  a  $\Gamma_2$  hranice simulované domény. V dalším se omezíme pouze na jednorozměrný problém.

Na hranici  $\Gamma_2$  zavedeme homogenní Neumannovu podmínku určující nulovost kondukčního toku, tedy tepelnou izolaci oblasti

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{\Gamma_2} = 0, \quad (4.49)$$

kde  $T$  je teplota a  $x$  prostorová souřadnice, nebo Dirichletovu podmínku na teplotu

$$T|_{\Gamma_2} = T(t), \quad (4.50)$$

umožňující simulovat krystalizaci za podmínek řízeného ochlazování nebo zahřívání.

Na hranici  $\Gamma_1$  dochází při vykrystalování elementu taveniny o teplotě  $T$  k vytvoření elementu pevné fáze o téže teplotě a k uvolnění latentního tepla krystalizace. Toto teplo je odváděno již existující krystalickou fází a taveninou. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že odvod tepla do krystalu je zanedbatelný, což je striktně správně v případě, že krystalizace probíhá za konstantní teploty. V takovém případě je produkována pevná fáze o právě této konstantní teplotě a veškeré latentní teplo je odváděno taveninou. V opačném případě dochází k ochlazování (ohřívání) existujícího krystalu a k uvolňování (odebírání) dalšího tepla do (z) taveniny. Tento efekt bude, s přihlédnutím k rozdílům mezi tepelnou kapacitou a skupenským teplem tání plagioklasu a k malému objemu zrna oproti tavenině, pro účely naší simulace zanedbán (viz tab. 4-1; i při krystalizaci za proměnné teploty je část latentního tepla spotřebovaná ke změně teploty existující pevné fáze zanedbatelná proti celkovému množství uvolněného tepla),.

Krystalizuje-li pevný roztok o složkách A a B, platí z definice pro tepelný tok  $q^P$  produkovaný do taveniny (v jednom rozměru skalární veličina)

$$q^P = \frac{1}{S} \left( \frac{dn_A}{dt} \cdot \Delta_m H_A^T + \frac{dn_B}{dt} \cdot \Delta_m H_B^T \right), \quad (4.51)$$

kde  $S$  je obsah mezifázové hranice,  $\Delta_m H_i^T$  je entalpie tání složky  $i$  za teploty  $T$ . Veličina  $dn_i/dt$  je rychlost, s jakou látkové množství složky  $i$  přechází z taveniny do pevné fáze a je

svázána s lineární růstovou rychlostí  $Y$  vztahem (4.32). V posledním vztahu pro jednoduchost zanedbáváme energetické interakce související s neideálním míšením.

Za účelem výpočtu gradientu teploty na hranici  $\Gamma_1$ , který by způsoboval numericky shodný tepelný tok s tokem produkovaným krystalizací (a který je hledanou okrajovou podmínkou) využijeme rovnost  $q^P = q^A + q^C$ . Veličina  $q^A$ , resp.  $q^C$  je advekční, resp. kondukční tepelný tok definovaný rovnicí (4.46), resp. (4.45). Po dosazení do rovnice (4.51) dostáváme hledanou okrajovou podmínku

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{Y}{\lambda} \cdot \left( \frac{X_A^{(s)} \Delta_m H_A^T + X_B^{(s)} \Delta_m H_B^T}{X_A^{(s)} V_{mA}^{(s)} + X_B^{(s)} V_{mB}^{(s)}} + c_H \rho T \right), \quad (4.52)$$

kde  $\lambda$  je koeficient tepelné vodivosti taveniny,  $V_{mi}^{(s)}$  je molární objem složky  $i$  v pevné fázi (tab. 4-3),  $c_H$  je tepelná kapacita taveniny na jednotku hmotnosti za konstantního tlaku,  $\rho$  je hustota taveniny a  $T$  teplota.

Jako počáteční podmínka bude uvažováno známé teplotní pole v celé simulační oblasti. Rovnice tepelného transportu (4.48) a okrajové podmínky (4.49) nebo (4.50) a podmínka (4.52) představují spolu s počáteční podmínkou úplnou formulaci problému tepelného transportu při krystalizaci.

#### 4.4.3. Materiálové vlastnosti pro rovnici tepelného transportu

Pro řešení rovnice tepelného transportu je potřeba charakterizovat materiálové vlastnosti: (i) hustotu taveniny  $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ), (ii) její tepelnou vodivost  $\lambda$  ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) a (iii) tepelnou kapacitu  $c_H$  ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Jejich hodnoty v závislosti na složení budou určeny v této sekci. Složení taveniny je dáno molárními zlomky  $X_i$  komponent A, B a C.

Pro hustotu taveniny plyne při ideálním míšení objemů přímo z její definice

$$\rho = \frac{\sum_i M_i X_i}{\sum_i V_{mi}^{(l)} X_i}, \quad i \in \{A, B, C\}, \quad (4.53)$$

kde  $M_i$  je molární hmotnost složky  $i$  a  $V_{mi}^{(l)}$  je molární objem složky  $i$  v tavenině. Molární objemy zájmových složek jsou uvedeny v tab. 4-3.

Tepelná vodivost silikátových tavenin je závislá na jejich složení a struktuře a je funkcí teploty (Eriksson & Seetharaman, 2004). Pro nedostatek údajů o systematice tepelné vodivosti byla pro celý rozsah teplot i složení v simulaci na základě měření Waseda & Ohta (1987) ze soustavy  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  zvolena hodnota  $\lambda = 0,7 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

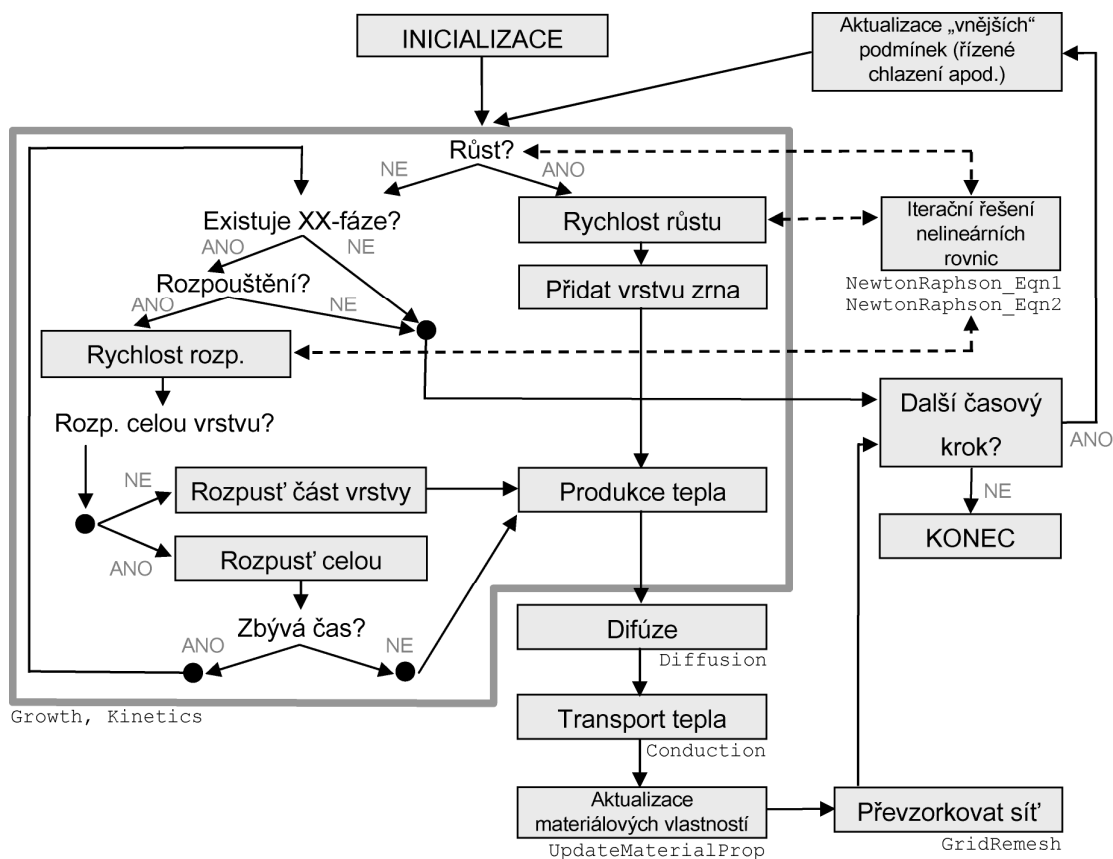
Pro tepelnou kapacitu v jednotkách  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  plyne z definice

$$c_H = \frac{\sum_i c_{pi}^{(l)} X_i}{\sum_i M_i X_i}, \quad i \in \{A, B, C\}, \quad (4.54)$$

kde  $c_{pi}^{(l)}$  je tepelná kapacita složky  $i$  za konstantního tlaku v jednotkách  $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Hodnoty tepelné kapacity pro zájmové složky jsou uvedeny v tab. 4-3.

#### 4.5. Numerické řešení řídicích rovnic

Simulace růstu zrna bude vedena v diskrétních časových krocích. Každý časový krok zahrnuje řešení termodynamických vztahů a výpočet Gibbsovy energie krystalizace, resp. rozpouštění, případně složení krystalizující pevné fáze (rovnice (4.8)) a výpočet podchlazení a rychlosti růstu (rovnice (4.20) a (4.15)). Vzniklé chemické a termální nehomogenity jsou vyrovnávány řešením transportní rovnice pro difúzi (4.25) a vedení tepla (4.48) na diskrétní prostorové síti zahrnující oblast taveniny přilehlou k zrnům.



**OBR. 4-3.** Vývojový diagram krystalizačního modelu. Neproporciální písmo označuje názvy procedur a funkcí tak jak jsou uvedeny v příloze B.

Vývojový diagram programu pro řešení úlohy je znázorněn na obr. 4-3. Jádru počítačového kódu je náplní přílohy B. Názvy procedur a funkcí jsou v textu odlišeny neproporciálním písmem.

#### 4.5.1. Řešení termodynamických vztahů

Řešení termodynamických vztahů a výpočet podchlazení zahrnuje řešení nelineárních rovnic a jejich soustav. Rovnice (4.8) je řešena pomocí Newtonovy metody tečen (funkce `NewtonRaphson_Eqn1`, příloha B2). Soustava rovnic (4.20) je řešena pomocí dvourozměrné Newtonovy metody (funkce `NewtonRaphson_Eqn2`, příloha B2). V obou případech metoda obvykle velmi rychle konverguje.

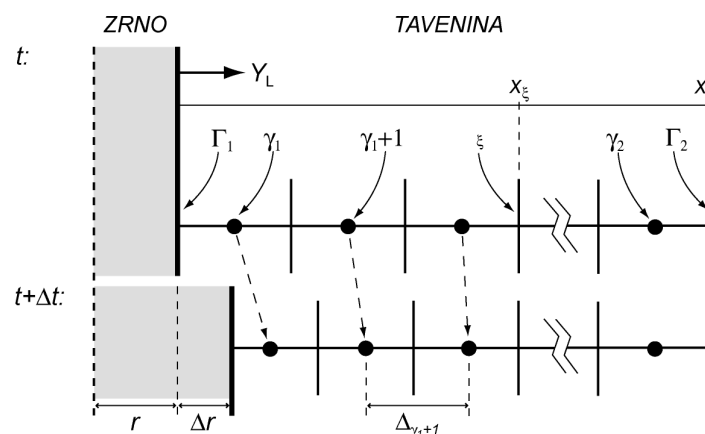
#### 4.5.2. Řešení transportních rovnic

Transportní rovnice jsou řešeny časově explicitní metodou konečných diferencí. Pro diskretizaci času byla pro jednoduchost zvolena aproximace dopřednou diferencí:

$$\frac{\partial f}{\partial t} \approx \frac{f(t + \Delta t) - f(t)}{\Delta t} \quad (4.55)$$

kde  $f$  je hledaná funkce,  $t$  je čas a  $\Delta t$  časový krok.

Prostorově je oblast taveniny diskretizována řadou uzlů umístěných do středů buněk, ve kterých reprezentují hodnoty hledaných funkcí (Rausch et al., 2005). Uzly jsou indexovány v souladu s obr. 4-4 tak, že uzel u hranice tavenina-zrno má číslo  $\gamma_1$  a uzel na opačné straně taveniny je označen  $\gamma_2$ . Za účelem aplikace Neumannovy okrajové podmínky jsou dále zavedeny „virtuální“ uzly  $\gamma_1 - 1$  a  $\gamma_2 + 1$ , sloužící k uložení takové (virtuální) hodnoty, která při řešení transportní rovnice vyvolá přes hranici oblasti právě takový tok, jaký je požadován okrajovou podmínkou. Výhodou tohoto přístupu je, že umožňuje použití jednotného diferenčního schématu pro všechny uzly  $\gamma_1$  až  $\gamma_2$ , protože žádný z nich není krajní.



**OBR. 4-4.** Schématické znázornění struktury sítě použité k řešení transportních rovnic. Vysvětlení veličin v textu. Obrázek znázorňuje stav sítě v čase  $t$  a v čase  $t + \Delta t$ .

V důsledku růstu zrna dochází k ubývání taveniny a k posunu hranice zrna (hranice  $\Gamma_1$ ) směrem do oblasti taveniny. Tento efekt je v naší simulaci ošetřen homogenní deformací částí sítě, v jejímž důsledku nastávají v pohybovaných uzlech advekční toky (obr. 4-4). Je-li  $x_\xi$  poloha bodu, kde má deformace sítě vyznít (počátek soustavy souřadnic položíme na hranici

tavenina-zrno a její kladný směr povedeme směrem do taveniny) a  $Y_L$  lineární rychlost ubývání taveniny (svázaná s lineární rychlostí růstu  $Y$  přes hustoty kapalně a pevné fáze), definujeme rychlost advekce v libovolném bodě  $x$  uvnitř oblasti taveniny jako

$$v(x) = Y_L \frac{x_\xi - x}{x_\xi}, \quad x \in \langle 0; x_\xi \rangle, \quad (4.56)$$

$$v(x) = 0, \quad x > x_\xi.$$

Pro účely diskretizace rovnice tepelného transportu (4.48) (procedura `Conduction`, příloha B.4) aproximujeme první prostorové derivace v  $i$ -uzlu centrálním diferenčním vztahem

$$\frac{\partial f}{\partial x} \approx \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{\Delta_{i-1} + \Delta_i}, \quad (4.57)$$

a druhé derivace na základě polynomiální aproximace vztahem

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \approx 2 \frac{(f_{i-1} - f_i)\Delta_i + (f_{i+1} - f_i)\Delta_{i-1}}{(\Delta_{i-1} + \Delta_i)\Delta_{i-1}\Delta_i}, \quad (4.58)$$

kde dolní index značí číslo uzlu a  $\Delta_i$  je vzdálenost  $i$  a  $i + 1$  uzlu. Tyto vztahy zachovávají platnost i na nerovnoměrné síti, což umožňuje přejít bod, kde končí deformovaná část sítě. S použitím vztahů (4.57) lze navíc síť ve vybraných oblastech zjemnit. Časovou derivaci členu  $c_H \rho$  v rovnici vedení tepla (4.48) aproximujeme zpětnou diferencí

$$\frac{\partial f}{\partial t} \approx \frac{f(t) - f(t - \Delta t)}{\Delta t}. \quad (4.59)$$

Rovnice difúze je řešena rovněž metodou konečných diferencí (procedura `Diffusion`, příloha B.4). Numericky o něco přesnější než přímé řešení aproximací druhých derivací (analogicky rovnici vedení tepla) se ukázalo být řešení bilancováním kontrolních objemů (Rausch et al., 2005). Tento přístup vyhodnocuje toky z/do každé buňky přes její hranice a vyžaduje aproximaci hodnot koncentrací a jejich derivací na těchto plochách.

Hodnotu koncentrace na hranici buňky kolem  $\gamma_i$  a  $\gamma_i - 1$  uzlu (viz obr. 4-4) aproximujeme průměrnou hodnotou

$$c \approx \frac{c_{\gamma_i-1} + c_{\gamma_i}}{2}, \quad (4.60)$$

kde  $c_i$  je koncentrace v  $i$ -uzlu. Prostorovou derivaci koncentrace na této hranici aproximuje centrální diferencí pomocí hodnot v přilehlých uzlech

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{c_{\gamma_i} - c_{\gamma_i-1}}{\Delta_{\gamma_i-1}}. \quad (4.61)$$

Použitý poustup má kromě vyšší numerické přesnosti (menší numerická odchylka od konzervativnosti) výhodu v transparentnějším zavedení okrajové podmínky na hranici tavenina/zrno (příloha B.4)



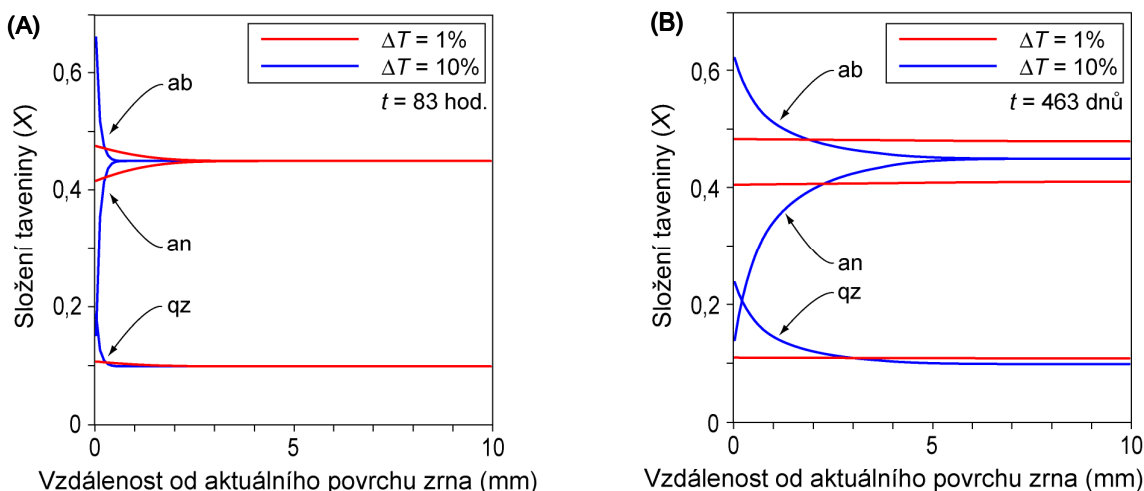
## 5. Výsledky: krystalizace plagioklasu

Na základě formulace numerického modelu pro krystalizaci zrna plagioklasu z křemen-plagioklasové taveniny, jsou v této sekci uvedeny reprezentativní výsledky, které vycházejí z přibližně dvou set provedených simulací.

Během růstu zrna dochází ke vzniku chemicky odlišné povrchové zóny taveniny. Její složení a vývoj je popsán v sekci 5.1. V důsledku změn ve složení taveniny se mění také složení rostoucí pevné fáze. Vzniká zonalita v chemickém složení zrna, která je charakterizována v sekci 5.2. Sekce 5.3 je věnována rychlosti růstu zrna v závislosti na složení taveniny a stupni podchlazení. Model je potom rozšířen o zavedení vlivu latentního tepla uvolněného při krystalizaci. Termální vývoj taveniny v okolí zrna a jeho důsledky pro teplotu systému a její lokální proměnlivost je diskutován v sekci 5.4.

### 5.1. Povrchová vrstva taveniny a její vývoj

V důsledku rozdělování chemických složek mezi kapalnou a pevnou fází dochází v okolí zrna k ochuzení taveniny o složky, které se spotřebovávají k růstu zrna, a k jejímu obohacení o inkompatibilní složky. Tím se složení taveniny na hranici zrna blíží rovnovážnému rozdělení a Gibbsova energie krystalizace asymptoticky roste k nule. Mocnost povrchové vrstvy je funkcí rychlosti růstu a rychlosti difúze, jako dvou protichůdných dějů.



**OBR. 5-1.** Složení taveniny v závislosti na vzdálenosti od aktuálního povrchu zrna. Počáteční složení je  $X_{ab} = 0,45$ ;  $X_{an} = 0,45$ ;  $X_{qz} = 0,1$ . Ab, an, resp. qz značí koncentrační profily albitu, anortitu, resp. křemene.  $\Delta T$  je podchlazení pod teplotu plagioklasového likvidu pro dané složení taveniny ( $T_L = 1709$  K) a  $t$  značí čas od počátku růstu, příp. nukleace zrna. Aktuální velikost zrna (vzdálenost od středu k okraji) pro případ (A) je 0,08 mm, resp. 0,09 mm pro podchlazení 1 %, resp. 10 % a pro případ (B) 0,9 mm, resp. 0,8 mm pro podchlazení 1 %, resp. 10 %. Simulace za konstantní teploty.

Obr. 5-1 ukazuje typické koncentrační profily pro dva časy od nukleace zrna a pro dvě úrovně podchlazení systému. V obou časech je velikost vykrystalizovaného zrna pro obě úrovně podchlazení přibližně shodná. Povrchová vrstva v systému s větším podchlazením je v důsledku nižší aktuální teploty, tj. pomalejší difúze více odchylného složení a menší mocnosti než v méně podchlazeném systému, kde dochází k ustavení téměř homogenního koncentračního pole.

Vývoj složení taveniny při hranici zrna je pro různá výchozí složení a podchlazení 1 % a 10 % pod teplotu aktuálního plagioklasového likvidu znázorněn na obr. 5-2. V souladu s předchozími modely je odchylka složení povrchové vrstvy od celkového složení výraznější při podchlazení 10 %. Při podchlazení 1 % se povrchová vrstva více vyvíjí v anortitem bohatších taveninách.

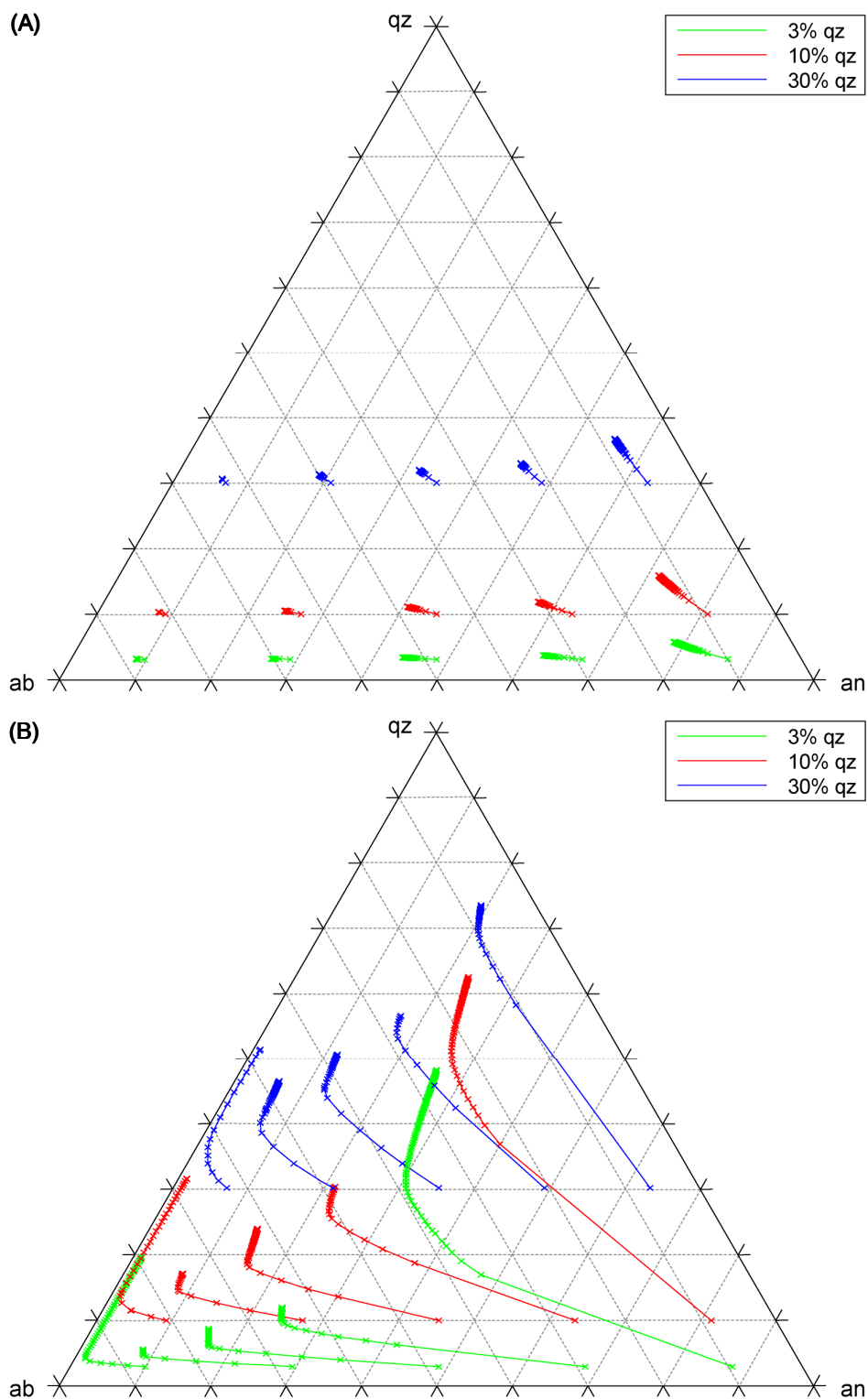
Pro všechna modelovaná počáteční složení taveniny je charakteristický rychlý vývoj složení přípovrchové vrstvy na počátku krystalizace, který se zpomaluje s rostoucí velikostí zrna, jak se složení povrchové taveniny blíží rovnovážnému.

V každém čase je další vývoj složení povrchové taveniny určen výslednicí difúzních a růstových procesů. Růst zrna posunuje složení povrchové taveniny směrem od složení krystalizující pevné fáze. Řídící silou tohoto děje je aktuální Gibbsova energie krystalizace. Difúze odstraňuje vznikající přípovrchové gradienty koncentrací a homogenizuje složení taveniny se vzdálenějším okolím; difúzní procesy proto složení povrchové vrstvy v každém čase posunují směrem k celkovému složení taveniny. Součtem těchto dvou vektorů je vektor v kompozičním prostoru definující v každém bodě trajektorii složení povrchové vrstvy.

Na základě této úvahy je zřejmé, že prudké změny směru trajektorií při 10% podchlazení souvisí (kromě malé změny složení krystalizující pevné fáze; např. pro křivku  $X_{ab} = 0,097$  se pevná fáze mění z  $X_{ab} = 0,08$  na  $X_{ab} = 0,16$ ) s poklesem rychlosti růstu po začátku krystalizace (viz sekce 5.3 o rychlosti růstu). Tím se zmenšuje vliv rozdělení složek mezi kapalnou a pevnou fází a nastává převaha difúzního odstraňování koncentračních gradientů (tj. nastává zkrácení „růstového vektoru“ a dominance „difúzního vektoru“).

Koncové body trajektorií na obr. 5-2 představují body, kde byly simulace zastaveny z důvodu konečného dostupného výpočetního času. Složení taveniny se bude dále vyvíjet až do protnutí plochy likvidu, které nastane v nekonečném čase v důsledku Gibbsovy energie krystalizace asymptoticky rostoucí k nule. Protože složení taveniny, ze které krystalizuje plagioklas, musí skončit na ploše likvidu, je vyloučeno dosažení jiného stacionárního stavu. Prvním a jediným stacionárním stavem je zastavení růstu na ploše likvidu (případně přerušení děje nukleací jiné fáze). Tento stacionární stav je asymptoticky dosažen v nekonečném čase.

Vývoj složení povrchové vrstvy taveniny zaznamenává, zejména v simulacích s 10% podchlazením, extrémní obohacení složkou  $\text{SiO}_2$ . V přírodních podmínkách je pravděpodobné, že by toto obohacení, spojené s růstem aktivity křemene v tavenině povrchové vrstvy, vedlo k jeho nukleaci a růstu, a tím k druhotnému vzestupu aktivity plagioklasu. Výsledkem popsaného děje je vznik periodicky se střídajících lamel křemene a živce, známých jako mikrografické srůsty.



**OBR. 5-2.** Vývoj složení povrchové vrstvy taveniny (molární jednotky). (A) Pro podchlazení 1 % a (B) pro podchlazení 10 % pod aktuální teplotu plagioklasového likvidu pro každé počáteční složení. Jako složení povrchové vrstvy je interpretováno složení v prvním uzlu u hranice zrna v metodě konečných diferencí (vzdálený 50  $\mu\text{m}$  od hranice zrna). Značky na křivkách oddělují přírůstky zrna o konstantní délce 10  $\mu\text{m}$ . Výchozí složení taveniny jsou pro  $X_{\text{qz}} = 0,03$ :  $X_{\text{ab}} = 0,097$ ; 0,291; 0,485; 0,679; 0,873; pro  $X_{\text{qz}} = 0,1$ :  $X_{\text{ab}} = 0,09$ ; 0,27; 0,45; 0,63; 0,81; pro  $X_{\text{qz}} = 0,3$ :  $X_{\text{ab}} = 0,07$ ; 0,21; 0,35; 0,49; 0,63. Složení taveniny byla volena tak, že pro množství křemene 3 %, 10 % a 30 % dělí množství albitu a anortitu v molárním poměru 1:9; 3:7; 5:5; 7:3; 9:1.

Složení povrchové vrstvy taveniny se ve všech simulovaných případech vyvíjí směrem k vyšší viskozitě (počítané podle modelu Hui & Zhang, 2007), což je způsobeno obohacením  $\text{SiO}_2$  a  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  složkami ve zbytkové tavenině.

Zajímavé je, že různé trajektorie složení povrchové vrstvy se v kompozičním prostoru protínají pod nenulovým a často tupým úhlem (v případě simulací za podchlazení 10 % pod aktuální teplotu plagioklasového likvidu). Lze očekávat, že obdobný efekt by nastal i kdyby jednotlivé simulace byly provedeny za totožné teploty. To znamená, že pouze složení povrchové taveniny samo o sobě neurčuje budoucí vývoj zrna. Ten určuje celá předchozí krystalizační historie, nebo ekvivalentně její „prostorový obraz“, kterým jsou pole koncentrací všech složek v okolí zrna.

## 5.2. Vývoj složení a zonalita rostoucího zrna

Změny složení taveniny a případně změny teploty na povrchu zrna mají za následek změny fázových rovnováh a způsobují růst pevné fáze o proměnném složení.

Ve všech provedených simulacích byla zjištěna zonalita ve složení zrna, charakteristická obecně anortitem bohatšími jádry a albitem bohatšími okraji zrn. Při 1% podchlazení jsou všechny pozorované profily monotónní, s nejdříve prudce, později mírněji rostoucím obsahem albitové složky (obr. 5-3a a 5-3c) směrem k okraji zrna.

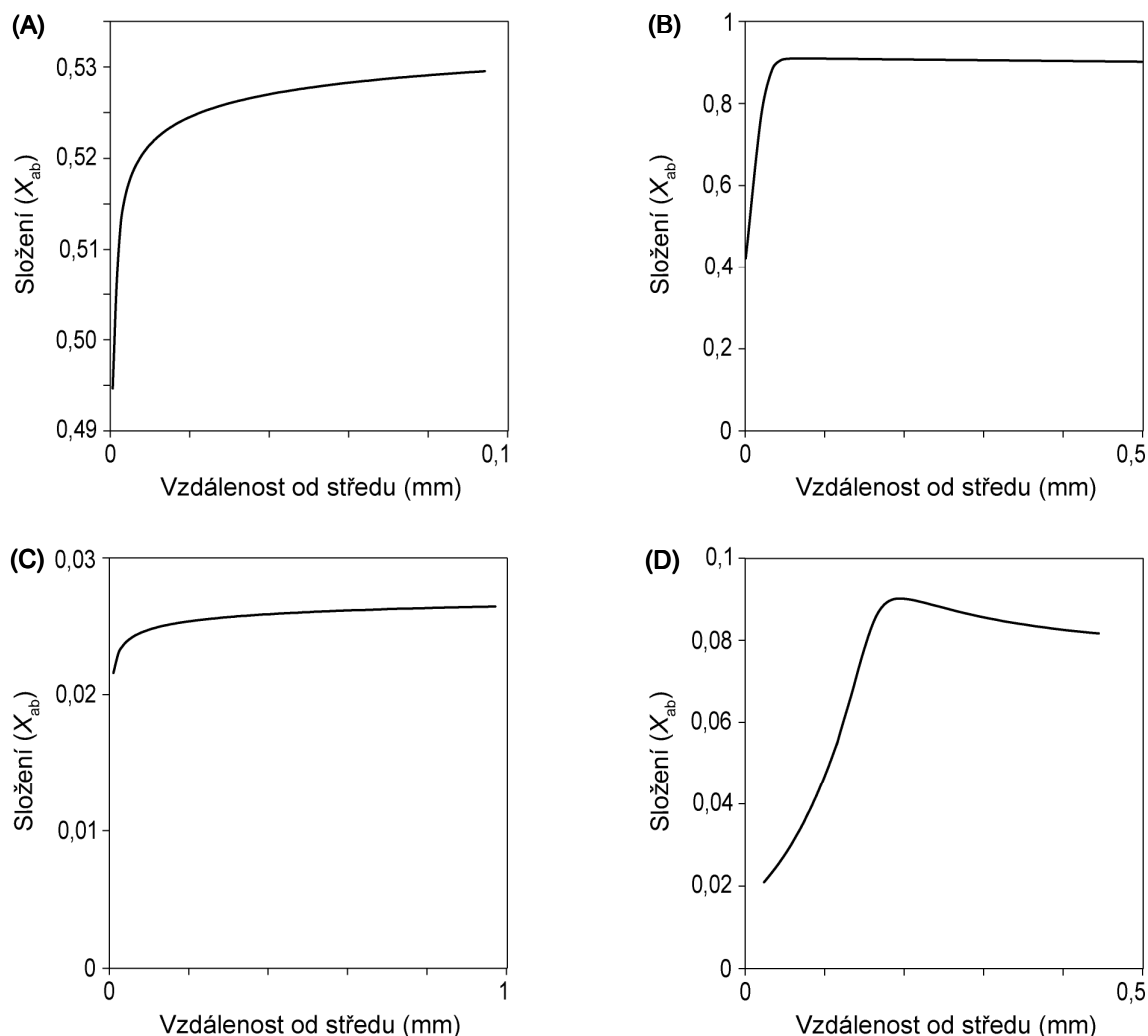
Při podchlazení 10 % krystalizuje nejprve výrazně zonální jádro, které je ostře odděleno od lemu zrna, ve kterém obsah albitové složky roste jen mírně, stagnuje, nebo mírně klesá (obr. 5-3b a 5-3d). Náhlá změna ve vývoji složením zrna je důsledkem rychlé změny složení povrchové taveniny, jak je zřetelné ve změně směru trajektorie jejího složení v kompozičním prostoru (obr. 5-2b).

Prezentovaný model při konstantní teplotě úspěšně předpovídá vznik monotónní zonality chemického složení zrna a vznik zonality s jedním maximem. Obdobné výsledky předpokládáme i v případě monotónně a spojitě se měnící teploty systému, např. v důsledku uvolňovaného skupenského tepla krystalizace. Tento proces plynule zvyšuje teplotu fázové hranice a tím ji pouze posouvá blíže k rovnováze.

Na základě výsledků modelování předpokládáme, že pro vznik oscilační zonality zrn je nutné působení dalších fyzikálních jevů, jako např. lokální konvekce taveniny nebo opakované změny růstového mechanismu, skokově měnící závislost rychlosti růstu na energetické afinitě ke krystalizaci. Nepřítomnost oscilací je přirozenou podstatou použitých řídicích rovnic, které způsobují monotónní vývoj systému směrem k rovnováze a neobsahují, v analogii s mechanikou nebo elektrodynamikou, setrvačné členy, které by způsobily přejití rovnováhy na opačnou stranu a daly vzniknout oscilacím.

Nepřítomnost oscilací je v souladu s výsledky modelů jiných autorů (Lasaga, 1982; Loomis, 1982), kteří nacházejí oscilační zonalitu pouze jako reakci na opakované skokové změny teploty. Jednou z možných příčin vzniku oscilační zonality je mechanismus

periodického růstu (např. Loomis, 1982; Tsune & Toramaru, 2007), který předpokládá střídání dvou růstových mechanismů s odlišnými kinetickými charakteristikami avšak s jistým „přesahem“, tj. první mechanismus se přepíná na druhý při vzrůstu řídicí síly pro krystalizaci nad určitou mez, ale druhý mechanismus se přepíná na první při poklesu řídicí síly níže než je tato mez. Tento přístup je podobný použití „víceznačného“ kinetického vztahu Lasagou (1982). L'Heureux & Fowler (1996) našli oscilační zonalitu s použitím nelineárního rozdělování složek mezi kapalnou a pevnou fází.



**OBR. 5-3.** Reprezentativní profily chemickým složením zrna. Ukázka pro albitem a anortitem bohaté taveniny a podchlazení 1 % a 10 % pod teplotu plagioklasového likvidu aktuální pro dané složení. Případy (A)  $\Delta T = 1\%$ ;  $X_{qz} = 0,03$ ;  $X_{ab} = 0,873$ ;  $X_{an} = 0,097$ ; (B)  $\Delta T = 10\%$ ;  $X_{qz} = 0,03$ ;  $X_{ab} = 0,873$ ;  $X_{an} = 0,097$ ; (C)  $\Delta T = 1\%$ ;  $X_{qz} = 0,3$ ;  $X_{ab} = 0,07$ ;  $X_{an} = 0,63$  (D)  $\Delta T = 10\%$ ;  $X_{qz} = 0,3$ ;  $X_{ab} = 0,07$ ;  $X_{an} = 0,63$ . Každá simulace je za konstantní teploty.

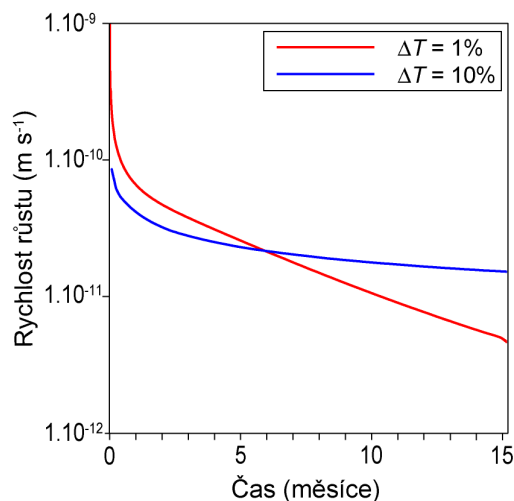
Řešení oscilační zonality mechanismem periodického růstu v podstatě znamená modifikaci kinetického vztahu. Přestože tento krok poskytuje výsledky ve kvalitativní shodě s přírodními pozorováními (Tsune & Toramaru, 2007), pro jeho provedení zatím chybí opora v experimentálních datech o kinetice krystalizace. Vzhledem k tomu, že tato data jsou získána za relativně vysokých podchlazení systému, nelze současně vyloučit, že mechanismus

periodického růstu funguje při podchlazení v řádu jednotek stupňů pod teplotou likvidu (Tsune & Toramaru, 2007).

Někteří autoři vysvětlují vznik oscilační zonality v důsledku lokální konvekce taveniny, např. v důsledku změn hustoty a viskozity povrchové vrstvy (např. Loomis, 1982). V modelovaném systému se povrchová vrstva stává progresivně viskóznější (viz sekce 5.1) a vytváří tedy rigidnější „obálku“ stěžující lokální konvekci kolem zrna. V případě systému s  $H_2O$  a dalšími síťoměníči, které nejsou spotřebovávány do rostoucího zrna, bude tento efekt opačný.

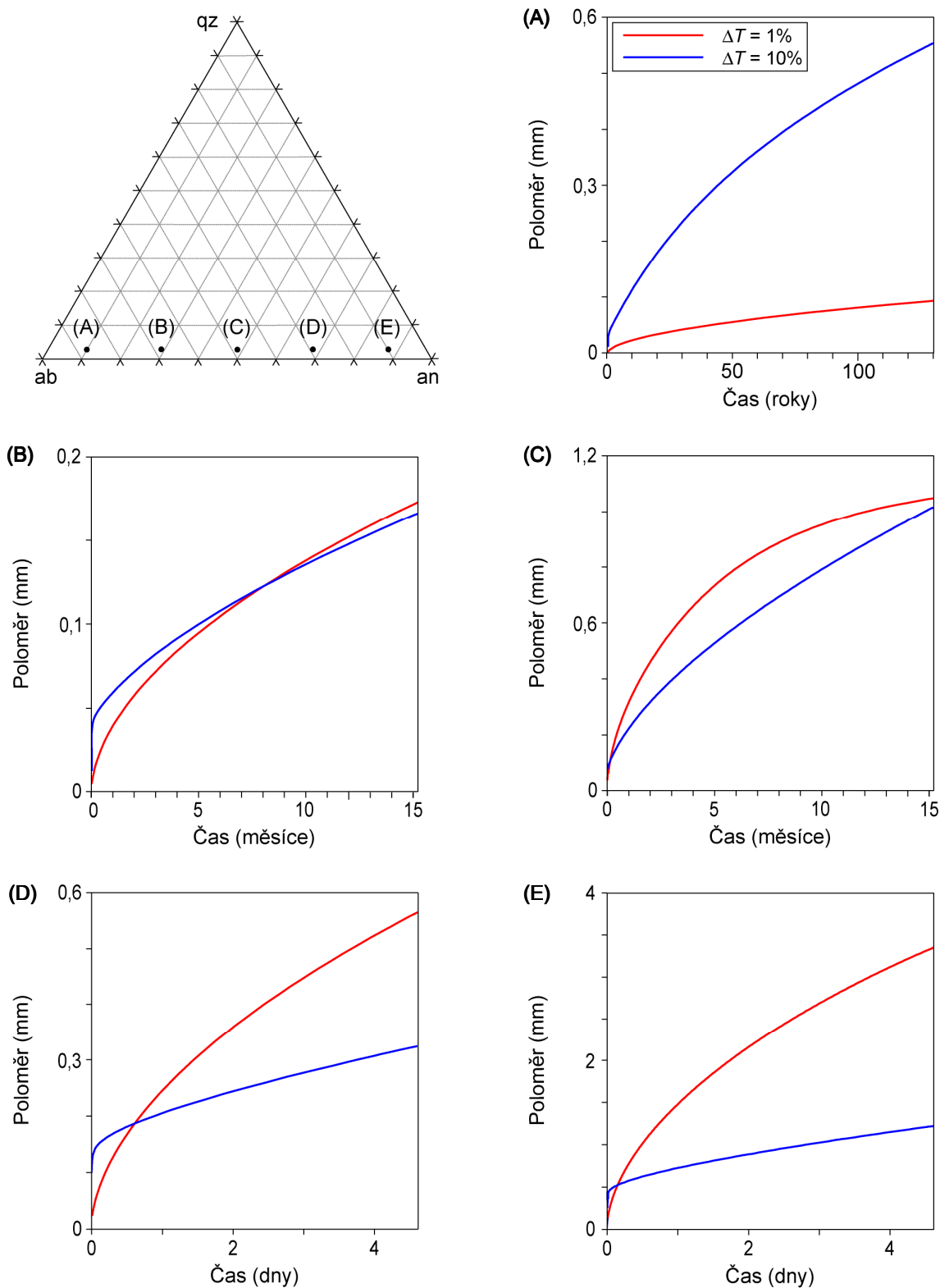
### 5.3. Rychlost růstu zrna

Provedené simulace ukazují, že rychlost růstu zrna za konstantní teploty klesá od počátku nukleace, což odráží přibližování k termodynamické rovnováze, tj. pokles řídící síly pro růst. Během počáteční krystalizace rychlost růstu klesá i o několik řádů, a později zůstává, zejména při vyšších podchlazeních, relativně stálá (obr. 5-4).



**OBR. 5-4.** Závislost rychlosti růstu zrna na čase od nukleace. Složení simulovaného systému  $X_{qz} = 0,03$ ;  $X_{ab} = 0,485$ ;  $X_{an} = 0,485$ , tj. složení (C) z obr. 5-5. Simulace za konstantních teplot pro podchlazení 1 % a 10 % pod aktuální teplotu plagioklasového likvidu. Rychlost růstu  $1.10^{-10} \text{ m s}^{-1}$  odpovídá přibližně rychlosti  $3,15 \text{ mm rok}^{-1}$ .

Obr. 5-4. dále ukazuje, že větší stupeň podchlazení neznamená po celou dobu krystalizace vyšší rychlost růstu. Rychlost růstu a její vývoj se promítá do závislosti velikosti zrna na čase od nukleace. Pro albitem bohaté taveniny dorůstá zrno za většího podchlazení vždy větších rozměrů (obr. 5-5a). S přibývajícím množstvím anortitu v tavenině se tento trend mění a nastává paradoxní situace. Za většího podchlazení dorůstají zrna větších rozměrů jen v počátcích krystalizace a brzy je přerostou zrna rostoucí za nižšího podchlazení. Pro anortitem bohaté taveniny jsou již zrna rostoucí za nižšího podchlazení téměř celou dobu větší než stejně stará zrna rostoucí za podchlazení vyššího (obr. 5-5e). Obr. 5-5 ukazuje závislost



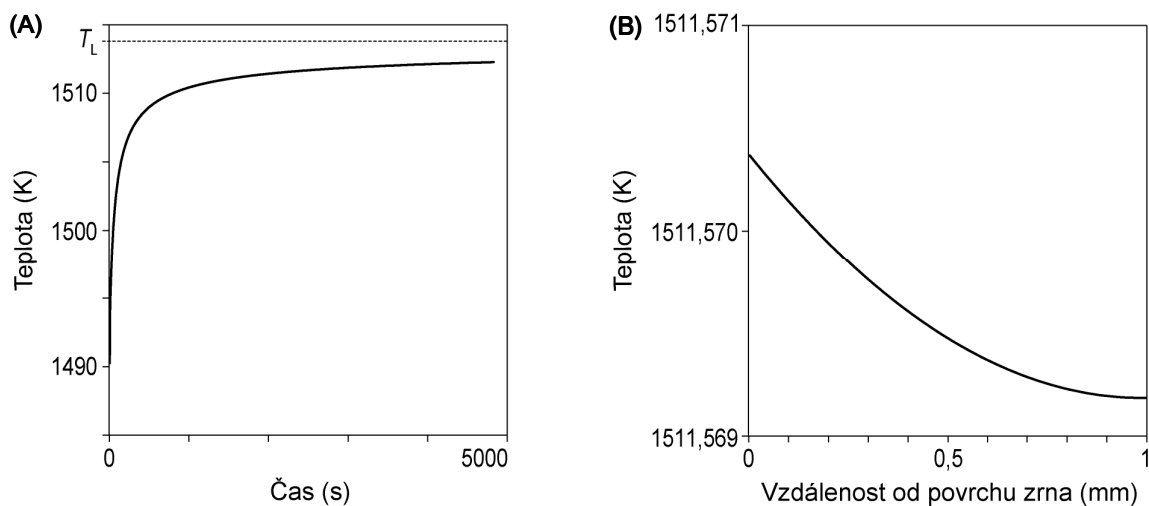
**OBR. 5-5.** Závislost velikosti zrna na čase od začátku růstu příp. nukleace pro pět složení s konstantním  $X_{qz} = 0,03$  pro podchlazení 1 % a 10 % pod aktuální teplotu plagioklasového likvidu. Složení: (A)  $X_{ab} = 0,097$ ;  $X_{an} = 0,873$ ; (B)  $X_{ab} = 0,291$ ;  $X_{an} = 0,679$ ; (C)  $X_{ab} = 0,485$ ;  $X_{an} = 0,485$ ; (D)  $X_{ab} = 0,679$ ;  $X_{an} = 0,291$ ; (E)  $X_{ab} = 0,873$ ;  $X_{an} = 0,097$ . Složení taveniny byla volena tak, že molární poměry albitu a anortitu jsou 1:9; 3:7; 5:5; 7:3; 9:1. Každá simulace je za konstantní teploty.

velikosti zrna na čase pro pět složení s  $X_{qz} = 0,03$ . Pro složení taveniny bohatší křemenem jsou výsledky velmi podobné.

Závislosti velikosti zrna na čase (obr. 5-5) mají pro podchlazení 1 % i 10 % tvar blízky odmocninné funkci  $r \sim \sqrt{t}$ , který je teoreticky předpokládán pro difúzi řízený růst ve stacionárním stavu (viz sekce 3.5).

#### 5.4. Vliv termálního režimu krystalizace

Časové měřítko přenosu tepla kondukcí je o několik řádů kratší než časové měřítko látkového transportu difúzí (např. Eriksson & Seetharaman, 2004; Liang et al., 1996b). To představuje komplikaci pro souběžné modelování obou procesů. Zajištění numerické stability řešení rovnice vedení tepla určuje časové kroky simulace, které jsou velmi krátké ve srovnání s celkovým časem nutným k modelování difúze a růstu zrna. Výsledkem je potřeba vyhodnotit značné množství časových kroků a s tím související náročnost na výpočetní čas. Z toho důvodu bylo vedení tepla vyhodnocováno jen v některých simulacích a ostatní byly vedeny za konstantní teploty.



**OBR 5-6.** (A) Vývoj teploty na hranici tavenina-zrna s časem.  $T_L$  značí teplotu likvidu pro dané složení. (B) Teplota v závislosti na vzdálenosti od povrchu zrna v čase  $t = 2278$  s. Oba výsledky pro složení taveniny  $X_{qz} = 0,1$ ;  $X_{ab} = 0,8$ ;  $X_{an} = 0,1$ . Počáteční teplota je  $T = 1490$  K.

Výsledky simulací s produkcí tepla v uzavřeném systému ukazují, že se soustava velmi rychle ohřeje v důsledku uvolnění skupenského tepla krystalizace na teplotu blízkou teplotě likvidu a krystalizace se prakticky zastaví (obr. 5-6a). Protože v přírodních magmatických systémech dochází k šíření tepla do okolí rezervoáru, krystalizace probíhá nebo se obnovuje za určitého podchlazení. Aproximací tohoto stavu pro relativně krátké časové úseky jsou simulace za konstantní teploty, prezentované v předchozích sekcích.



V důsledku vysoké rychlosti vedení tepla dochází i při rychlé tepelné produkci na krystalizační frontě k jeho téměř homogenní distribuci v systému (obr. 5-6b). Z tohoto hlediska je teplota, na rozdíl od složení, v měřítku skupiny zrn dobře definovanou veličinou s hladkým průběhem.

## 5.5. Geologické aplikace modelování

Prezentovaný model předpovídá růst zrn o velikostech, které jsou typické pro přírodní plutonické horniny, v časových horizontech několika hodin až stovek let v závislosti na složení taveniny a stupni podchlazení. Nejnížší rychlostí růstu se vyznačují taveniny bohaté albitovou a  $\text{SiO}_2$ -složkou, kde růst zrna plagioklasu o poloměru 1 mm může trvat řádově tisíce let. Naopak v anortitem bohatých taveninách trvá růst stejně velkého zrna nejvýše několik desítek hodin, v závislosti na stupni podchlazení. Typické rychlosti růstu zrn v  $\text{SiO}_2$ -chudé tavenině s vyrovnaným poměrem obou živců se pohybují v řádu  $10^{-11}$ – $10^{-10}$  m s<sup>-1</sup> (obr. 5-4), což odpovídá asi 0,3 – 3 mm za rok. Rychlost růstu klesá s rostoucí velikostí zrna. Tento jev má za následek nárůst času potřebného k vytvoření vyrostlíc centimetrových rozměrů v chemicky a tepelně izolovaném systému.

Rychlosti růstu, získané numerickým modelováním v soustavě  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{SiO}_2$ , mohou být semikvantitativně extrapolovány do soustavy s geologicky relevantnějším složením a teplotou, protože závislosti řídicích parametrů na těchto proměnných jsou známy.

Vzorec (4.15) popisuje rychlost růstu plagioklasu v závislosti na Gibbsově energii krystalizace, podchlazení a viskozitě taveniny. Rozvineme-li obě exponenciály v tomto vzorci Taylorovým rozvojem a aproximujeme-li je pro nízká podchlazení pouze jeho lineárním členem (např. Walther, 2005), vykrátí se v tomto vzorci vliv teploty. Její efekt zůstane zachován v Gibbsově energii krystalizace a ve viskozitě taveniny. Gibbsova energie krystalizace plagioklasu se vztahuje k aktuální teplotě plagioklasového likvidu a díky numerické převaze skupenského tepla krystalizace se s teplotou mění jen slabě a téměř lineárně. Ve vícesložkové soustavě za nižších teplot proto zůstane přibližně nezměněna. Viskozita granitové taveniny, která obsahuje 5 hm. %  $\text{H}_2\text{O}$ , je za teploty 800 °C přibližně o čtyři řády vyšší, než viskozity tavenin o modelovaném složení a teplotě (Baker, 1996). Propagace těchto hodnot vztahem (4.15) pro rychlost růstu plagioklasu způsobuje její snížení o čtyři řády oproti prezentovanému modelu. Transportní vlastnosti taveniny jsou modelovány v závislosti na její viskozitě. U difuzivity převažuje arrheniovská závislost na teplotě s následkem snížení hodnot difúzních koeficientů v reálné granitové tavenině přibližně o čtyři řády. Protože poměr rychlosti difúze a kinetiky růstu zůstává nezměněn, můžeme ve vícesložkové granitové tavenině předpokládat zachování platnosti výsledků modelu, pouze s časovým měřítkem  $10^4$ krát delším.

Na základě této úvahy získáváme typické rychlosti růstu v reálné granitové tavenině za teploty 800 °C v řádu  $10^{-14} - 10^{-15} \text{ m s}^{-1}$ , což je v dobrém souladu s rychlostmi růstu publikovanými v literatuře (Davies et al., 1994; Davidson et al., 2007). Doba růstu zrna o poloměru 1 mm je v uvažovaném systému přibližně 3 000 – 30 000 let. Toto časové rozpětí je relativně krátké ve srovnání s údaji z běžných radiometrických metod (Oberli et al., 2004), ale dobře odpovídá časovým měřítkům toku a vmístění magmatu odvozeným z mechanických a reologických modelů (např. Petford, 2000; Gerya & Burg, 2007) a svědčí o rychlém, případně epizodickém charakteru krystalizace. Pokud probíhá tuhnutí intruzí postupným zarůstáním pevnou fází od okrajů, je aktuální čas k růstu jednoho zrna podstatně kratší než čas tuhnutí celé intruze a simulované časy jsou reálným odhadem. Otevřenou otázkou naopak zůstává původ velkých, několikacentimetrových vyrostlic, které by rostly stovky tisíc až první miliony let. Tato doba růstu se výrazně zkrátí, pokud jejich růst probíhá v konvektující tavenině odstraňující lokální gradienty koncentrací, které jsou hlavní příčinou postupného zpomalování růstu. Podobný vliv bude mít růst v tavenině odlišného složení, kde vyšší míra nerovnováhy nebo rychlejší difuze umožňuje zvýšení rychlosti růstu (viz obr. 5-5).

Ve všech provedených simulacích byla zjištěna zonalita v chemickém složení rostoucího plagioklasu (obr. 5-3). Bazicitu zrn pokrývá téměř celé rozpětí plagioklasové řady, v závislosti na složení a teplotě povrchové taveniny. Její amplituda se pohybuje od zlomků procenta do přibližně 50 % albitové složky, kde vyšší amplituda odpovídá simulacím s vyšším podchlazením. Zonalita má průběh buď monotónní nebo s jedním maximem v obsahu albitové složky.

Každá simulace byla provedena za určité a neproměnné teploty a reprezentuje tedy časový úsek v termálním vývoji magmatu, po který lze jeho teplotu považovat za stálou. Tyto modely s konstantní teplotou vysvětlují celou řadu fenoménů pozorovaných v přírodě, jako je vznik povrchové vrstvy taveniny, ve které dochází k interakci difúzních a růstových procesů (viz sekce 5.1), pokles rychlosti růstu s časem (obr. 5-4) nebo vznik progradní i retrogradní zonality v chemickém složení zrn (obr. 5-3).

V přírodním magmatickém systému, kde dochází k odvodu tepla mimo rezervoár, teplota s časem spojitě klesá. Pod vlivem spojitě klesající teploty dojde rovněž ke vzniku zrna s popsanou jednoduchou zonalitou a nevzniknou ve složení zrna oscilace. Pro vznik oscilační zonality v přírodě je nutné působení dalších fyzikálních mechanismů, buď interního původu, např. střídání více růstových mechanismů s odlišnou kinetikou (viz sekce 5.2), nebo externích vlivů, jako je mechanické odstraňování povrchové vrstvy taveniny v důsledku pohybu zrn v magmatu nebo jeho konvekce.

## 6. Shrnutí

Nukleace a růst zrn představují hlavní procesy utvářející textury magmatických hornin. V této práci je sestaven a numericky implementován termodynamický a kinetický model, který řeší růst zrna plagioklasu z křemen-živcové taveniny. Model zahrnuje současný vliv termodynamiky a kinetiky fázové transformace a difúzního vyrovnávání chemických a teplotních gradientů, vzniklých v důsledku rozdělování složek mezi kapalnou a pevnou fází a při uvolňování skupenského tepla krystalizace.

Modelování je prováděno v diskrétních časových krocích, kdy v každém kroku je vypočtena termodynamická řídící síla pro krystalizaci plagioklasu z taveniny na hranici zrna a složení krystalizující pevné fáze. Pro řešení termodynamických vztahů byl zvolen popis složení taveniny a pevné fáze pomocí komponent na osmikyslíkové bázi ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_8$ ), umožňujících použití konvenčních termodynamických modelů míšení (sekce 4.2.2).

Gibbsova energie krystalizace, podchlazení pod aktuální teplotu likvidu (určené z termodynamických podmínek lokální rovnováhy) a viskozita taveniny (Hui & Zhang, 2007) jsou veličiny, použité k výpočtu rychlosti růstu plagioklasu. Pro tento výpočet byl na tříložkovou soustavu albit-anortit-křemen zobrazen model Lasagy (1982) založený na experimentálních datech o krystalizaci plagioklasu z plagioklasové taveniny (Kirkpatrick et al., 1979). Na základě vypočtené rychlosti růstu plagioklasu je určen přírůstek zrna za časový krok, spotřeba chemických složek v přilehlé tavenině a množství latentního tepla uvolněného krystalizací. Tyto hodnoty udávají na hranici zrna okrajové podmínky pro rovnice transportu látek a tepla. Na opačné straně simulované jednorozměrné oblasti, směrem do okolní taveniny, předepisujeme podmínky nulového toku látek i tepla.

Transportní rovnice jsou řešeny metodou konečných diferencí pro variabilní vlastnosti taveniny. Vztažná soustava zvolená pro řešení má počátek na hranici tavenina-zrno a je během růstu deformována tak, že určitý zvolený bod a část soustavy napravo od něj má během růstu vůči tavenině stálou polohu. To umožňuje provádět simulace v uzavřeném systému a modelovat např. vývoj taveniny mezi dvojicí ploch rostoucích zrn. Difúze je řešena jako vícesložková s použitím komponent, odrážejících tetraedrickou strukturu taveniny ( $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Difúzní koeficienty jsou závislé na složení taveniny a jejich kalibrace je empirická na základě experimentů (Liang et al., 1996b; Chakraborty et al., 1995). Závislost difuzivit na teplotě je řešena podle Arrheniovy rovnice s aktivační energií určenou z molekulárně dynamických simulací a experimentálních měření (Bryce et al., 1999; Chakraborty et al., 1995).

Na základě provedených simulací lze vyvodit obecné výsledky popisující proces krystalizace v přírodních magmatických tělesech. Pro tento děj je rozhodující vznik

povrchové vrstvy taveniny, která je typická několika charakteristikami: (i) kolem rostoucích zrn vzniká v důsledku frakcionace chemických složek povrchová vrstva taveniny složením odlišná od celku. Její šířka klesá a ostrost ohraničení roste s rostoucím podchlazením; (ii) složení povrchové vrstvy je rozhodujícím způsobem závislé na podchlazení. Pro jeho vyšší hodnoty se tvoří chemicky více odlišná povrchová vrstva; (iii) trajektorie složení povrchové vrstvy v kompozičním prostoru je křivka, která se při větším podchlazení vyznačuje náhlou změnou ve vývoji složení, zřetelnou v obohacení křemennou složkou. Pohyb složení po této trajektorii se asymptoticky zpomaluje s přibližováním se k termodynamické rovnováze (tj. s poklesem řídicí síly pro krystalizaci); (iv) viskozita taveniny v povrchové vrstvě během krystalizace roste v důsledku obohacování křemennou a albitovou složkou. Při aplikaci na přírodní taveniny je nutné vzít v úvahu místní obohacení rozpuštěnou  $H_2O$  a dalšími síťoměníči, nevstupujícími do pevné fáze.

Další výsledky se vznikem povrchové vrstvy taveniny úzce souvisejí a týkají se rychlosti růstu zrna a jeho chemické zonality: (v) rychlost růstu zrna je monotónně klesající funkcí času, resp. velikosti zrna. Obecně neplatí, že při vyšším podchlazení je rychlost růstu vyšší. Vzájemný poměr rychlostí růstu pro různá podchlazení se během krystalizace mění, což způsobuje, že zrno rostoucí za nižšího podchlazení může přerůst stejně staré zrno rostoucí za podchlazení vyššího. Výsledné velikosti zrn dosahují v simulovaných časech řádu desetin milimetru až prvních milimetrů a jsou tedy ve shodě s velikostmi zrn pozorovanými v přírodě; (vi) rychlost růstu během počáteční krystalizace klesá o několik řádů, později zůstává relativně stálá (vii) rostoucí zrna plagioklasu jsou chemicky zonální. Obsah albitové složky při nižším podchlazení monotónně roste směrem k okraji zrna. Při vyšším podchlazení obsah albitové složky nejprve roste a po dosažení maxima může opět mírně klesnout. Tento jev je vysvětlen jako důsledek rychlé změny složení povrchové taveniny. Amplituda zonality se pohybuje od několika procent do přibližně 50 % albitové složky v případě většího podchlazení. Na vzniku oscilační zonality zrn pozorované v přírodě mají s největší pravděpodobností podíl další jevy buď vnějšího (např. rychlé změny podmínek, odstraňování povrchové vrstvy taveniny konvekci) nebo vnitřního původu (střídání růstových mechanismů).

Numericky nesnadné se ukázalo být souběžné řešení rovnic tepelného a látkového transportu. Z několika simulací zahrnujících vedení tepla vyplývá, že (viii) latentní teplo uvolňované krystalizací je důležitým příspěvkem k tepelné bilanci magmatického systému. V důsledku vysoké tepelné vodivosti taveniny (ve srovnání s rychlostí difúze) se nevytváří výrazný teplotní gradient v nejbližším okolí zrna. V případě krystalizace v magmatickém systému sdílejícím teplo s okolím nepředpokládáme výrazný vliv spojitého poklesu teploty na kvalitativní stránku závěrů. Hlavní vliv spočívá v rozdílném rozdělování složek mezi kapalnou a pevnou fází a tím částečně modifikovaném průběhu zonality složení zrna a vývoje složení povrchové taveniny.

Semikvantitativní extrapolace výsledků modelu na vícesložkovou granitovou taveninu s 5 hm. %  $H_2O$  za teploty 800 °C, která využívá známých závislostí fyzikálních parametrů na teplotě a složení, ukazuje na zachování charakteru výsledků modelu a prodloužení všech

časových měřítek  $10^4$ krát. V tomto případě odhadujeme rychlosti růstu plagioklasu na  $10^{-14}$  –  $10^{-15}$  m s<sup>-1</sup>, což pro zrno o poloměru 1 mm odpovídá době růstu 3 000 – 30 000 let. Tyto časy jsou nízké ve srovnání s dobou chladnutí velkých korových plutonů, ale pohybují se blízko časových měřítek pro tok magmatu, jeho vmístění a tuhnutí dílčích dávek. Rychlosti růstu nevylučují epizodický růst zrn z magmatu a současně podporují hypotézu o postupném zarůstání rezervoáru od okrajů, kdy krystalizační čas každého zrna odpovídá pouze době přechodu krystalizační fronty přes danou pozici v magmatickém rezervoáru.



## **7. Poděkování**

Za trpělivé vedení během přípravy této práce, mnoho hodin strávených nad společnými debatami o strhujících tématech a přečtení rukopisu práce bych rád poděkoval Davidu Dolejšovi. Dále pak Josefu Ježkovi za přínosné rady ohledně numerického řešení problému a všem ostatním, kteří mi byli jakkoliv nápomocni s dokončením práce, jakož i těm okolo, kdo byli nuceni trpět občasné výlevy o aktuálních úspěších i neúspěších modelování krystalizace. V neposlední řadě patří můj dík náhodě, která mě přivedla ke studiu tak úžasné vědy, jakou je geologie. Mé rodině pak vděčím za to, že mi v něm poskytuje ustavičnou a vytrvalou podporu.





## 8. Seznam literatury

- Acosta-Vigil A., London D., Morgan G. B., Dewers T. A. (2006): Dissolution of quartz, albite and orthoclase in H<sub>2</sub>O-saturated haplogranitic melt at 800 °C and 200 MPa: Diffusive transport properties of granitic melts at crustal anatexis conditions. – *Journal of Petrology* 47, 231-254.
- Avrami M. (1939): Kinetics of phase change I. General theory. – *Journal of Chemical Physics* 7, 1103-1112.
- Avrami M. (1940): Kinetics of phase change II. Transformation-time relation for random distribution of nuclei. – *Journal of Chemical Physics* 8, 211-224.
- Baker D. R. (1995): Diffusion of silicon and gallium (as an analogue for aluminium) network-forming cations and their relationship to viscosity in albitic melt. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3561-3571.
- Baker D. R. (1996): Granitic melt viscosities: Empirical and configurational entropy models for their calculation. – *American Mineralogist* 81, 126-134.
- Beig M. S., Lüttge A. (2006): Albite dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium: Implications for natural feldspar weathering. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1402-1420.
- Bindeman I. N. (2003): Crystal sizes in evolving silicic magma chambers. – *Geology* 31, 367-370.
- Brady J. B. (1995): Diffusion data for silicate minerals, glasses and liquids. *In*: Ahrens T. H. (ed.): *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, AGU Reference Shelf 2, American Geophysical Union, Washington D. C., 269-290.
- Bryce J. G., Spera F. J., Stein D. J. (1999): Pressure dependence of self-diffusion in the NaAlO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system: Compositional effects and mechanisms. – *American Mineralogist* 84, 345-356.
- Burkhard D. J. M. (2002): Kinetics of crystallization: Example of micro-crystallization of basalt lava. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142, 724-737.
- Cabane H., Laporte D., Provost A. (2005): An experimental study of Ostwald ripening of olivine and plagioclase in silicate melts: Implications for the growth and size of crystals in magmas. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* 150, 37-53.
- Cashman K. V., Marsh B. D. (1988): Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization II: Makaopuhi lava lake. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99, 292-305.
- Cashman K. V. (1993): Relationship between plagioclase crystallization and cooling rate in basaltic melts. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* 113, 126-142.

- Chakraborty S., Dingwell D. B., Rubie D. C. (1995): Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ : I. Experimental measurements. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 255-264.
- Chase M. W. (1998): NIST-JANAF thermochemical tables (4<sup>th</sup> edition). – *Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph* 9, 1951 str.
- Chen Y., Zhang Y. (2008): Olivine dissolution in basaltic melt. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4756-4777.
- Chorin A. J., Marsden J. E. (1993): A mathematical introduction to fluid mechanics (3<sup>rd</sup> edition). – Springer-Verlag, New York, 169 str.
- Davies G. R., Halliday A. N., Mahood G. A., Hall C. M. (1994): Isotopic constraints on the production rates, crystallisation histories and residence times of pre-caldera silicic magmas, Long Valley, California. – *Earth and Planetary Science Letters* 125, 17-37.
- Davidson J. P., Morgan D. J., Charlier B. L. A., Harlou R., Hora J. M. (2007): Microsampling and isotopic analysis of igneous rocks: Implications for the study of magmatic systems. – *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35, 273-311.
- DeHoff R. T. (1991): A geometrically general theory of diffusion controlled coarsening. – *Acta Metallurgica et Materialia* 39, 2349-2360.
- Duchêne S., Pupier E., Carlier C., Toplis M. J. (2008): A 3D reconstruction of plagioclase crystals in a synthetic basalt. – *American Mineralogist* 93, 893-901.
- Eriksson R., Seetharaman S. (2004): Thermal diffusivity measurements of some synthetic  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  slags. – *Metallurgical and Materials Transactions B* 35, 461-469.
- Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M. (2000): Feynmanovy přednášky z fyziky s řešenými příklady 1/3 (1. české vydání). – Fragment, Praha, 732 str.
- Freda C., Baker D. R. (1998): Na-K interdiffusion in alkali feldspar melts. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2997-3007.
- Ganguly J. (2002): Diffusion kinetics in minerals: Principles and applications to tectono-metamorphic processes. – *EMU Notes in Mineralogy* 4, 271-309.
- Gerya T. V., Burg J.-P. (2007): Intrusion of ultramafic magmatic bodies into the continental crust: Numerical simulation. – *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 160, 124-142.
- Gualda G. A. R., Rivers M. (2006): Quantitative 3D petrography using X-ray tomography: Application to Bishop Tuff pumice clasts. – *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 154, 48-62.
- Higgins M. D. (2000): Measurement of crystal size distributions. – *American Mineralogist* 85, 1105-1116.
- Higgins M. D. (2006): Quantitative textural measurements in igneous and metamorphic petrology. – Cambridge University Press, Cambridge, 265 str.
- Hirsch D. M., Ketcham R. A., Carlson W. D. (2000): An evaluation of spatial correlation functions in textural analysis of metamorphic rocks. – *Geological Materials Research* 2, 21 str.

- Holland T., Powell R. (1998): An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. – *Journal of Metamorphic Geology* 16, 309-343.
- Holland T., Powell R. (2001): Calculation of phase relations involving haplogranitic melts using an internally consistent thermodynamic dataset. – *Journal of Petrology* 42, 673-683.
- Holland T., Powell R. (2003): Activity-composition relations for phases in petrological calculations: An asymmetric multicomponent formulation. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145, 492-501.
- Hui H., Zhang Y. (2007): Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 403-416.
- Jaret S. J., Mayne R. G., McSween H. Y. (2008): Demystifying crystal size distribution (CSD): A comparison of methodologies using eucrite meteorites. – 39<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Meeting, League City, Texas, abstract #1487.
- Jerram D. A., Cheadle M. J., Hunter R. H., Elliott M. T. (1996): The spatial distribution of grains and crystals in rocks. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* 125, 60-74.
- Kirkpatrick R. J. (1976a): Towards a kinetic model for the crystallization of magma bodies. – *Journal of Geophysical Research* 81, 2565-2571.
- Kirkpatrick R. J., Robinson G. R., Hays J. F. (1976b): Kinetics of crystal growth from silicate melts: Anorthite and diopside. – *Journal of Geophysical Research* 81, 5715-5720.
- Kirkpatrick R. J., Klein L., Uhlmann D. R., Hays J. F. (1979): Rates and processes of crystal growth in the system anorthite-albite. – *Journal of Geophysical Research* 84, 3671-3676.
- Kirkwood J. G., Baldwin R. L., Dunlop P. J., Gosting L. J., Kegeles G. (1960): Flow equations and frames of reference for isothermal diffusion in liquids. – *Journal of Chemical Physics* 33, 1505-1513.
- Kretz R. (1994): *Metamorphic Crystallization*. – John Wiley & Sons, New York, 507 str.
- Lange A. L. (2003): The fusion curve of albite revisited and the compressibility of NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> liquid with pressure. – *American Mineralogist* 88, 109-120.
- Lasaga A. C. (1982): Toward a master equation in crystal growth. – *American Journal of Science* 282, 1264-1288.
- Lasaga A. C. (1998): *Kinetic theory in the Earth sciences*. – Princeton University Press, Princeton, 811 str.
- L'Heureux I., Fowler A. D. (1996): Isothermal constitutive undercooling as a model for oscillatory zoning in plagioclase. – *Canadian Mineralogist* 34, 1137-1147.
- Liang Y., Richter F. M., Davis A. M., Watson E. B. (1996a): Diffusion in silicate melts: I. Self diffusion in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 1500 °C and 1 GPa. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4353-4367.
- Liang Y., Richter F. M., Watson E. B. (1996b): Diffusion in silicate melts: II. Multicomponent diffusion in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 1500 °C and 1 GPa. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 5021-5035.

- Liang Y., Davis A. M., (2002): Energetics of multicomponent diffusion in molten CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 635-646.
- Lin C. T. (2000): Study of growth spirals and screw dislocations on YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> single crystals. – *Physica C* 337, 312-316.
- Loomis T. P. (1982): Numerical simulation of crystallization processes of plagioclase in complex melts: the origin of major and oscillatory zoning in plagioclase. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* 81, 219-229.
- Lüttge A., Winkler U., Lasaga A. C. (2003): Interferometric study of dolomite dissolution: A new conceptual model for mineral dissolution. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1099-1116.
- Lüttge A. (2006): Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy. – *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150, 248-259.
- Maaløe S. (1985): Principles of igneous petrology. – Springer-Verlag, Berlin, 374 str.
- Marsh B. D. (1998): On the interpretation of crystal size distributions in magmatic systems. – *Journal of Petrology* 39, 553-599.
- Martins P. M., Rocha F. (2007): Characterization of crystal growth using a spiral nucleation model. – *Surface Science* 601, 3400-3408.
- Mock A., Jerram D. A. (2005): Crystal size distribution (CSD) in three dimensions: Insight from the 3D reconstruction of a highly porphyritic rhyolite. – *Journal of Petrology* 46, 1525-1541.
- Mukhopadhyay B., Basu S., Holdaway M. J. (1993): A discussion of Margules-type formulations for multicomponent solutions with a generalized approach. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 277-283.
- Muncill G. E., Lasaga A. C. (1987): Crystal-growth kinetics of plagioclase in igneous systems: One-atmosphere experiments and applications of a simplified growth model. – *American Mineralogist* 72, 299-311.
- Muncill G. E., Lasaga A. C. (1988): Crystal-growth kinetics of plagioclase in igneous system: Isothermal H<sub>2</sub>O-saturated experiments and extension of a growth model to complex silicate melts. – *American Mineralogist* 73, 982-992.
- Mungall J. E. (2002): Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 125-143.
- Mysen B. O. (1983): The structure of silicate melts. – *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 11, 75-97.
- Oberli F., Meier M., Berger A., Rosenberg C. L., Gieré R. (2004): U-Th-Pb and <sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U disequilibrium isotope systematics: Precise accessory mineral chronology and melt evolution tracing in the Alpine Bergell intrusion. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2543-2560.
- Okuno M., Marumo F. (1982): The structures of anorthite and albite melts. – *Mineralogical Journal* 11, 180-196.
- Petford N., Cruden A. R., McCaffrey K. J. W., Vigneresse J.-L. (2000): Granite magma formation, transport and emplacement in the Earth's crust. – *Nature* 408, 669-673.

- Randolph A. D., Larson M. A. (1971): Theory of Particulate Processes. – Academic Press, New York, 251 str.
- Rausch R., Schäfer W., Therrien R., Wagner, C. (2005): Solute transport modelling. An introduction to models and solution strategies. – Gebr. Borntraeger Verlagsbuchhandlung Science Publishers, Berlin, 205 str.
- Reinsch S., Nascimento M. L. F., Müller R., Zanotto E. D. (2008): Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges. – *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 5386-5394.
- Rudge J. F., Holness M. B., Smith G. C. (2008): Quantitative textural analysis of packing of elongate crystals. – *Contributions to Mineralogy and Petrology* 156, 413-429.
- Ruprecht P., Wörner G. (2007): Variable regimes in magma systems documented in plagioclase zoning patterns: El Misti stratovolcano and Andahua monogenetic cones. – *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 165, 142-162.
- Swanson S. E. (1977): Relation of nucleation and crystal-growth role to the developement of granitic textures. – *American Mineralogist* 62, 966-978.
- Tsune A., Toramaru A. (2007): A simple model of oscillatory zoning in magmatic plagioclase: Developement of an isothermal undercooling model. – *American Mineralogist* 92, 1071-1079.
- Wager L. R. (1961): A note on the origin of ophitic texture in the chilled olivine gabbro of the Skaergaard intrusion. – *Geological Magazine* 98, 353-366.
- Walther J. V. (2005): Essentials of Geochemistry. – Jones and Bartlett Publishers, Sudbury, 704 str.
- Waseda Y., Ohta H. (1987): Current views on thermal conductivity and diffusivity measurements of oxide melts at high temperature. – *Solid State Ionics* 22, 263-284.
- Weill D. F., Hon R., Navrotsky A. (1980): The igneous system  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ : Variation on a classic theme by Bowen. *In*: Hargraves R. B. (ed.): *Physics of Magmatic Processes*. – Princeton University Press, Princeton, str. 49-72.
- Zeh A. (2004): Crystal size distribution (CSD) and textural evolution of accessory apatite, titanite and allanite during four stages of metamorphism: An example from the Moine Supergroup, Scotland. – *Journal of Petrology* 45, 2101-2132.



# Příloha A

V této příloze bude uvedeno zjednodušené odvození rovnice kontinuity pro oblast s časově proměnným objemem, tak jak je využita při formulaci rovnice difúze (4.25).

Uvažujme element objemu o rozměrech  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  s koncentrací  $c$  složky  $i$  uvnitř a s rohem v bodě o kartézských souřadnicích  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Nenacházejí-li se uvnitř objemu žádné zdroje, je změna množství složky  $i$  uvnitř tohoto elementu dána rozdílem množství do elementu vtékajícího a ven vytékajícího, přičemž na této bilanci se podílí i změna rozměrů tohoto elementu. Lze tedy psát bilanci

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial c}{\partial t} \approx & -\Delta y \Delta z \left[ J_x(x + \Delta x) - J_x(x) \right] - \Delta x \Delta z \left[ J_y(y + \Delta y) - J_y(y) \right] - \Delta x \Delta y \left[ J_z(z + \Delta z) - J_z(z) \right] \\ & -\Delta y \Delta z \left[ \frac{\partial}{\partial t} \Delta x \right] c - \Delta x \Delta z \left[ \frac{\partial}{\partial t} \Delta y \right] c - \Delta x \Delta y \left[ \frac{\partial}{\partial t} \Delta z \right] c, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

kde  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$  jsou složky vektoru hustoty toku chemické komponenty  $i$  v bodě, jehož poloha je uvedena jako argument. Ze souřadnic polohy je vypisována jen ta, která se mezi dvěma sčítanci v závorce mění. Symbol  $t$  v rovnici (A.1) značí čas. První tři členy na pravé straně rovnice vyjadřují změnu látkového množství v důsledku prostorové změny toku, poslední tři členy pak vyjadřují změnu v důsledku změny objemu.

Pro změnu velikosti objemového elementu např. ve směru osy  $x$  platí

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta x = v_x(x + \Delta x) - v_x(x), \quad (\text{A.2})$$

kde např.  $v_x(x + \Delta x)$  je složka  $x$  vektoru rychlosti pohybu vztažné soustavy pozorovatele vůči tavenině v bodě  $x + \Delta x$ . Dosazením do první rovnice, vydělením  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  a nalezením limity pro zmenšování objemového elementu k nule dostáváme z definice derivace

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = \lim_{\Delta x, \Delta y, \Delta z \rightarrow 0} & \left[ -\frac{J_x(x + \Delta x) - J_x(x)}{\Delta x} - \frac{J_y(y + \Delta y) - J_y(y)}{\Delta y} - \frac{J_z(z + \Delta z) - J_z(z)}{\Delta z} \right. \\ & \left. - c \frac{v_x(x + \Delta x) - v_x(x)}{\Delta x} - c \frac{v_y(y + \Delta y) - v_y(y)}{\Delta y} - c \frac{v_z(z + \Delta z) - v_z(z)}{\Delta z} \right], \quad (\text{A.3}) \\ \frac{\partial c}{\partial t} = & -\frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{\partial J_y}{\partial y} - \frac{\partial J_z}{\partial z} - c \left( \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right). \end{aligned}$$

S použitím operátoru divergence  $\nabla \cdot$  lze tedy psát

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} - c \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (\text{A.4})$$

Tato rovnice je hledanou rovnicí kontinuity pro objemový element proměnných rozměrů.

## Příloha B

V této příloze bude uvedeno jádro počítačového kódu v jazyce Pascal použitého k numerickému řešení prezentovaného modelu. Z důvodu úspory prostoru jsou některé komentáře v kódu umístěny nad řádkem za který přísluší. V takovém případě jsou ukončeny dvojtečkou. Sestavení všech dílčích funkcí a procedur do podoby, která umožňuje výpočet jednoho časového kroku růstu zrna je uvedeno v sekci B.6.

### B.1. Globální proměnné

```
// "prostorova" pole
cA, cB, cC: array of real; // pole koncentraci DIFUZNICH slozek, [0..Gama2+1]
cANew, cBNew, cCNew: array of real;
T, TNew: array of real; // teploty , [0..Gama2+1]
DAA, DBB, DAB, DBA: array of real; // difuzni koeficienty v multikomp. difuzi
CHRo, CHRoOld: array of real; // soucin Tepelna_Kapacita_[J/kg/K]*Hustota[kg/m3]
Delta: array of real; // velikosti bunek gridu, (0..Gama2+1)
Celta: array of real; // vzdalenosti uzlu gridu (0..Gama2)
// popis krystalu
XXLayers: array of real; // tloustky pridavanych vrstev na zrno
XXComposition: array of real; // slozeni vrstev jako mol. zlomek A-slozky (ab)
XXLayersCount: integer = 0; // pocet vrstev na XX
XXFieldLength: integer = 0; // delka pole vrstev
XXFieldInc: integer = 100; // po kolika zvetsovat pole
r: real = 0; // velikost zrna
Tau: real = 0; // celkovy cas zrna / modelu
GVelocity: real = 0; // linearni rychlost rustu za casovy krok
GVelocity_: real = 0; // lin. rychlost ubyvani taveniny
dGAB: real = 0; // aktualni gibbsova energie krystalizace / rozpousteni
dnA, dnB, dnC: real; // konzumovana latkova mnozstvi dif. slozek v aktualnim kroku
// zavislost r = r(Tau)
GrowthSteps: integer = 0; // pocet kroku rustu
GrowthFieldLength: integer = 0; // delka pole aktualni
GrowthFieldInc: integer = 100; // po kolika zvets pole nize
GrowthFieldR: array of real; // pole velikosti v case Tau (nize)
GrowthFieldTau: array of real; // pole casu
// "chybove" stavby
EGridFilled: boolean = false; // krystal zarostl celou sit, ukoncit
EToLargeXXStep: boolean = false; // zrno prirostlo prilis
EToLargeConsumation: boolean = false; // konzumace krystalem prilis vysoka
EUnableToSolve1: boolean = false; // nemozno vyresit prvni nealg. rci
EUnableToSolve2: boolean = false; // nemozno vyresit druhou nealg.rci
EThermo_InvalidMolFrac: boolean = false; // neplatny molarni zlomek komponenty
EThermo_OutOfSystem: boolean = false; // slozeni mimo termodynamicky system
// parametry modelu
Gama1: integer; // konstanta, nejnizsi index uzlu v kapalne faz
Gama2: integer = 100; // predposledni index site c, T, Delta
Delta0: real = 1e-6; //[m] inic. velikost bunky gridu; PRI ZMENE PRIZBUSOB I xKsi
dTau: real = 1; // casovy krok
S: real = 1; // [m2] povrch resene plochy zrna
xGama1: real = 0; // poloha hranice fazi. v soustave s pocatkem na hranici vzdy 0
xKsi: real = 50*1e-6 - 0.5 * 1e-6; // poloha bodu, kde ma vyznit deformace gridu,
// vzhledem ke hranici zrna (s casem klesa) (tj. N * Delta0 - 0.5 * Delta0)
Newton1_Guess: real = 0.5; // prvotni odhad korene rce 1. pro metodu tecen
Newton1_MaxIter: integer = 100; // max. pocet iteraci v reseni rce 1.
Newton1_MaxErr: real = 1e-12; // max. abs. „chyba“ v reseni rce 1.
Newton2_GuessT: real = 1500; // inic. odhad korene soustavy 2. (teplota likvidu)
Newton2_GuessX: real = 0.5; // inic. odhad pro slozeni pevne faze (soustava 2)
Newton2_MaxIter: integer = 2000; // max. iteraci pro reseni 2. soustavy
Newton2_MaxErr: real = 1e-9; // max. abs. hodnota pri reseni 2. soustavy
```



```

// okrajove podminky na teplo na Gama2
bcHeatDirichlet: boolean = false; // nastavi teplotu TGama2
bcHeatNeumann: boolean = true; // homogenni - izolace
TGama2: real = 800; // pro Dirichletovu
// inic. hodnoty
XAbInic: real = 0.8; // inic. slozeni taveniny
XAnInic: real = 0.1;
T0: real = 1490; // [K] teplota inicialni (v cele siti konst)
// termodynamicke vlastnosti ( l - je tavenina, s - je pevná fáze)
TRef: real = 1500; // teplota ref. stavu ke které se vazou termodyn. vlastnosti
// entalpie formacni
HAL: real = -3501730.1500; // Ab
HAS: real = -3569372.5980;
HBL: real = -3501627.1100; // An
HBS: real = -3610685.4900;
// entropie absolutni
SAL: real = 725.9374; // Ab
SAs: real = 676.7967;
SBL: real = 740.0038; // An
SBS: real = 681.8943;
// margulesovy param
WABl: real = 0; // Ab-An
WACl: real = 11999.6; // Ab-Qz (Si4O8)
WBCl: real = -10000; // An-Qz (Si4O8)
WABs: real = 3100; // Ab-An solid
// mol. objemy [m3/mol]
VmAl: real = 3.177e-5; // NaAlO2 // v tavenine
VmBl: real = 5.463e-5; // CaAl2O4
VmCl: real = 2.628e-5; // SiO2
VmAs: real = 10.422e-5; // Ab // v pevne
VmBs: real = 10.351e-5; // An
VmAsDif: real = 3.285e-5; // NaAlO2 v pevne
VmBsDif: real = 5.593e-5; // CaAl2O4 v pevne
VmCsDif: real = 2.379e-5; // SiO2 v pevne
// mol. hmotnosti [kg/mol]
MA: real = 0.08197; // NaAlO2
MB: real = 0.15804; // CaAl2O4
MC: real = 0.060084; // SiO2
MAs: real = 0.262222; // Ab
MBs: real = 0.278208; // An
// tepelna vodivost taveniny, konstantni [W/m/K]
Lambda: real = 0.7;
// tep. kapacita za konst. tlaku, [J/mol/K]
cpAl: real = 358.5; // Ab // tavenina
cpBl: real = 417.5; // An
cpAs: real = 326.276; // Ab
cpBs: real = 337.186; // An
cpA_l: real = 111.0; // NaAlO2 // algebraicky prevedeno
cpB_l: real = 252.5; // CaAl2O4
cpC_l: real = 82.5; // SiO2
// site multiplicity
nl: integer = 1; // tavenina
ns: integer = 1; // pevná fáze
// kinetika
KKin1: real = 3.548e-8; // kin. konst. z polynomu; KKin1 linearni, KKin3 kubicka
KKin2: real = 3.833e-11;
KKin3: real = 6.372e-12;
// difuzni koef.
KDifKcoef1: real = 1.3691; // koef. z exp, rovnice
KDifKcoef2: real = -1.1466;
KEaKcoef1: real = 25.55; // koef. z rce. pro aktiv. energie pro difuzi
KEaKcoef2: real = 194.1;
Si_AlLim: real = 8; // lim. hodnota pomeru SiO2/Al2O3 nad kterou se pouzije EaLim
EaLim: real = 399; // max. hodnota Ea [kJ]
// prirodni konstany
RConst: real = 8.31; // univ. plyn. konst.

```

## B.2. Numerické řešení nelineárních rovnic

```

function NewtonRaphson_Eqn1(B, C, x0_: real; MaxIter: integer; MaxErr:
    real): real;
    {hledá koreň rce ve tvaru  $f(x) = \ln(x/(1-x)) + Bx - C = 0$  na množině  $(0;1)$  metodou
    tecen podle inicialního odhadu. MaxErr je hodnota  $f(x)$ , pod kterou se výpočet
    zastaví, MaxIter je max. počet iterací. x0_ e  $(0;1)$  je inicialní odhad}
var x1_: real;
    i_: integer;
    f_: real;
begin
    EUnableToSolve1 := false; // globalni promenna
    for i_ := 1 to MaxIter do begin
        x1_ := - ( ln( x0_ / ( 1 - x0_ ) ) + B * x0_ - C ) / ( 1 / ( x0_ * ( 1
            - x0_ ) ) + B ) + x0_; // nova iterace x
        if ( x1_ <= 0 ) or ( x1_ >= 1 ) then begin
            x0_ := random * 0.8 + 0.1; // novy odhad e  $(0.1; 0.9)$ 
            Continue;
        end;
        f_ := ln( x1_ / ( 1 - x1_ ) ) + B * x1_ - C;
        x0_ := x1_;
        if ( Abs( f_ ) <= MaxErr ) then begin
            if ( ( x1_ <= 0 ) or ( x1_ >= 1 ) ) then begin
                x0_ := random * 0.8 + 0.1; // novy odhad e  $(0.1; 0.9)$ 
                Continue;
            end;
            result := x1_;
            Exit;
        end;
    end;
    result := 0.5;
    EUnableToSolve1 := true; // reseni nenalezeno, vrati stred intervalu
end;

function NewtonRaphson_Eqn2(Alfa1, Alfa2, Beta1, Beta2, Delta1, Delta2:
    real; x0_, T0_: real; MaxIter: integer; MaxErr: real): real;
    {resi Newton-Raphsonovou metodou soustavu ve tvaru
     $T * Beta1 - T * Delta1 * \ln( T / TRef ) + ns * RConst * T * \ln X +$ 
     $( 1 - X )^2 * WPQs - Alfa1 = 0 = f(x, T)$ 
     $T * Beta2 - T * Delta2 * \ln( T / TRef ) + ns * RConst * T * \ln( 1 - X ) +$ 
     $X^2 * WPQs - Alfa2 = 0 = g(x, T),$ 
    pro nezname T a X, kde ns, RConst, WPQs, TRef jsou globalni konstanty. x0_ a T0_
    jsou inicialni odhady, plati x0_ e  $(0,1)$  a T0_ e  $(200, 4000)$ , hodnoty x a T v
    iteracích jsou drženy v totožných intervalech. MaxErr je požadovaná hodnota
    max( $f(x, T)$ ,  $g(x, T)$ ) pro zastavení výpočtu, MaxIter je max. počet iterací bez
    ohledu na předchozí podmínku. VRACÍ hodnotu T, tj. teplotu likvidu}
var x1_, T1_: real; // odhady řešení
    f0_, g0_, f1_, g1_: real; // funkční hodnoty
    i_: integer;
    k_: real; // mezhodnota
    J11, J12, J21, J22: real; // Jakobian
    J111, J112, J121, J122: real; // inverze Jakobianu
begin
    EUnableToSolve2 := false; // globalni promenna
    f0_ := T0_ * Beta1 - T0_ * Delta1 * ln( T0_ / TRef ) + ns * RConst * T0_
        * ln( x0_ ) + sqr( 1 - x0_ ) * WABs - Alfa1; // funkční hodnoty
    g0_ := T0_ * Beta2 - T0_ * Delta2 * ln( T0_ / TRef ) + ns * RConst * T0_
        * ln( 1 - x0_ ) + sqr( x0_ ) * WABs - Alfa2;
    for i_ := 1 to MaxIter do begin
        // nove x, T; zapis: vektor neznámých = (x, T),
        // Jakobian J = | J11 J12 | = | df/dx df/dT |
        // | J21 J22 | | dg/dx dg/dT |
        J11 := ns * RConst * T0_ / x0_ - 2 * WABs * ( 1 - x0_ ); // Jakobian
        J12 := Beta1 + ns * RConst * ln( x0_ ) - Delta1 * ( ln( T0_ / TRef ) + 1 );
        J21 := -ns * RConst * T0_ / ( 1 - x0_ ) + 2 * WABs * x0_;
        J22 := Beta2 + ns * RConst * ln( 1 - x0_ ) - Delta2 * ( ln( T0_ / TRef ) + 1 );
        k_ := 1 / ( J11 * J22 - J12 * J21 ); // inverze Jakobianu
    end;

```

```

Ji11 := k_ * J22;
Ji12 := -k_ * J12;
Ji21 := -k_ * J21;
Ji22 := k_ * J11;
x1_ := x0_ - ( Ji11 * f0_ + Ji12 * g0_ ); // nova iterace x, T
T1_ := T0_ - ( Ji21 * f0_ + Ji22 * g0_ );
if ( x1_ <= 0 ) or ( x1_ >= 1 ) or ( T1_ > 4000 ) or ( T1_ < 200 ) then
begin // kontrola „rozumneho“ rozsahu novych aproximaci
  x0_ := random * 0.8 + 0.1; // novy odhad e (0.1; 0.9)
  T0_ := random * 2600 + 400;
  Continue;
end; // funkcní hodnoty:
f1_ := T1_ * Beta1 - T1_ * Delta1 * ln( T1_ / TRef ) + ns * RConst *
      T1_ * ln( x1_ ) + sqr( 1 - x1_ ) * WABs - Alfa1;
g1_ := T1_ * Beta2 - T1_ * Delta2 * ln( T1_ / TRef ) + ns * RConst *
      T1_ * ln( 1 - x1_ ) + sqr( x1_ ) * WABs - Alfa2;
x0_ := x1_;
T0_ := T1_;
f0_ := f1_;
g0_ := g1_;
if max( abs( f1_ ), abs( g1_ ) ) <= MaxErr then begin
  result := T0_; // reseni nalezeno
  Exit;
end;
end;
result := Newton2_GuessT; // reseni nenalezeno, vratit inic. odhad
EUnableToSolve2 := true;
end;

```

### B.3. Kinetika a růst

```

function Kinetics(XAs, cAl, cBl, cCl, T, S: real; var dmA, dmB: real; dt:
  real): integer;
{XAs - mol. zlomek A v pevne fazi; cAl, cBl, cCl - konc. difuznich slozek A, B, C v
liq-fazi [mol/m3]; dTau - casovy krok modelu (nebo jeho zlomek ve spec. pripadech
(rozpousteni)); T - teplota; S - plocha XX-faze, pro 1D kartezsky pripad bude
S=const=1. Vraci 1 je-li dana XX-faze stabilni, -1 pokud se rozpousti, 0 pokud
neroste a nema se co rozpoustet nebo je rovnovaha. dmA, dmB jsou mnozstvi [kg]
(kladne) termodyn. slozky A, B, ktere prejdou do XX-faze (result = 1), nebo do liq-
faze (result = -1) (potom dmA, dmB museji respektovat XAs a XBs a jsou zaporne),
nebo se nedeje nic ( neex. XX-faze k rozpousteni nebo neni rust nebo neni
rozpousteni) (result = 0, dmA=dmB=0)}
var XBs, XAl, XBl, XCl: real; // mol. zlomky v tav. - 8 kyslikove specie
  a_, B_, C_, cAl_, cBl_, cCl_: real; // mezihodnoty
  MiAl_, MiBl_, MiCl_: real; // chem. potencialy v tavenine
  XAsEq: real; // sloz. pevne faze rostouci z dane taveniny
  XSiO2_, XCaO_, XNaAlO2_, XAl2O3ex_: real; // pro viskozitu
  XAs_, XBs_, XCs_: real; // dif. komponenty v zrnu, pro korekci kinetiky
  Ny_: real; // viskozita
  dGB_: real; // Gibbsova energie krystalizace ciste slozky B (anortit)
  Alfa1_, Alfa2_, Beta1_, Beta2_, Delta1_, Delta2_: real; // mezihodnoty
  DeltaT_: real; // podchlazeni pod teplotu likvidu
  Correction_, Correction1_, Correction2_: real; // opravy na tern. sys.
  dR_: real; // linearni prirustek zrna za dTau [m]
begin
  // UPRAVA VSTUPU
  // molarni zlomky v 1 a s-fazi
  if XAs <> -1 then XBs := 1 - XAs; // tj. zadna vykrystal. pevná faze
  cAl_ := 1 * cAl; // koncentrace na termodynamické komponenty z difuzních
  cBl_ := 1 * cBl;
  cCl_ := 0.25 * ( cCl - 3 * cAl - 2 * cBl );
  a_ := cAl_ + cBl_ + cCl_;
  XAl := cAl_ / a_;
  XBl := cBl_ / a_;
  XCl := cCl_ / a_;
  // kontrola na opustení systému

```

```

if ( XA1 < 0 ) or ( XB1 < 0 ) or ( XC1 < 0 ) then
    EThermo_OutOfSystem := true;
// kontrola logaritmovanych hodnot a pripadne umela uprava
if XA1 < 1e-9 then XA1 := 1e-9;
if XB1 < 1e-9 then XB1 := 1e-9;
if XC1 < 1e-9 then XC1 := 1e-9;
// TERMODYNAMIKA - vypocet ridici sily a krystalizujiciho slozeni
// chem. potencialy
MiAl_ := HA1 + cpAl * ( T - TRef ) - T * ( SA1 + cpAl * ln( T / TRef ) )
        + n1 * RConst * T * ln( XA1 ) + ( 1 - XA1 ) * XB1 * WAB1 +
        ( 1 - XA1 ) * XC1 * WAC1 - XB1 * XC1 * WBC1;
MiBl_ := HB1 + cpBl * ( T - TRef ) - T * ( SB1 + cpBl * ln( T / TRef ) )
        + n1 * RConst * T * ln( XB1 ) + ( 1 - XB1 ) * XA1 * WAB1 +
        ( 1 - XB1 ) * XC1 * WBC1 - XA1 * XC1 * WAC1;
// preformulovani do tvaru ln(x/(1-x))+B_x-C_=0 pro neznamou x = XAsEq
B_ := - 2 * WABs / ( ns * RConst * T );
C_ := - ( WABs + MiBl_ - MiAl_ + HAS - HBs + ( T - TRef ) * ( cpAs - cpBs ) +
        T * ( SBs - SAs + ( cpBs - cpAs ) * ln( T / TRef ) ) ) / ( ns * RConst * T );
// reseni log. rce pro XAsEq (v rovnov. s taveninou)
XAsEq := NewtonRaphson_Eqn1( B_, C_, Newton1_Guess, Newton1_MaxIter,
        Newton1_MaxErr ); // s-faze rostouci z dane l-faze
// driving force pro krystalizaci
dGAB := HAS + cpAs * ( T - TRef ) - T * ( SAs + cpAs * ln( T / TRef ) ) +
        ns * RConst * T * ln( XAsEq ) + Sqr( 1 - XAsEq ) * WABs - MiAl_;
// KINETIKA - PRIPRAVA HODNOT
// viskozita taveniny - (model Hui & Zhang, 2007)
XSiO2_ := 4 * XC1 + 3 * XA1 + 2 * XB1;
XCao_ := XB1; // prepocet na specie modelu viskozity
XNaAlO2_ := XA1;
XAl2O3ex_ := XB1;
a_ := XSiO2_ + XCao_ + XNaAlO2_ + XAl2O3ex_; // suma
XSiO2_ := XSiO2_ / a_;
XCao_ := XCao_ / a_;
XNaAlO2_ := XNaAlO2_ / a_;
XAl2O3ex_ := XAl2O3ex_ / a_;
Ny_ := ( -6.83 * XSiO2_ - 14.71 * XAl2O3ex_ - 19.76 * XCao_ - 8.43 *
        XNaAlO2_ ) + ( 18.14 * XSiO2_ + 32.61 * XAl2O3ex_ + 22.64 * XCao_
        + 16.12 * XNaAlO2_ ) * 1000 / T + exp( ( 21.73 * XAl2O3ex_ - 69.92 *
        XCao_ - 3.16 * XNaAlO2_ ) + ( 2.16 * XSiO2_ - 22.10 * XAl2O3ex_
        + 67.12 * XCao_ ) * 1000 / T ); // log viskozita
Ny_ := power( 10, Ny_ ); // vysledek: viskozita
// Gibbsova energie krystalizace ciste slozky B (anortit)
dGB_ := HBs - HB1 - T * ( SBs - SB1 ) + ( cpBs - cpBl ) *
        ( T - TRef - T * ln( T / TRef ) );
// podchlazani pod teplotu likvidu
Alfa1_ := TRef * ( cpAs - cpAl ) - HAS + HA1 + ( 1 - XA1 ) * XB1 * WAB1 +
        ( 1 - XA1 ) * XC1 * WAC1 - XB1 * XC1 * WBC1;
Alfa2_ := TRef * ( cpBs - cpBl ) - HBs + HB1 + ( 1 - XB1 ) * XA1 * WAB1 +
        ( 1 - XB1 ) * XC1 * WBC1 - XA1 * XC1 * WAC1;
Beta1_ := cpAs - cpAl + SA1 - SAs - n1 * RConst * ln( XA1 );
Beta2_ := cpBs - cpBl + SB1 - SBs - n1 * RConst * ln( XB1 );
Delta1_ := cpAs - cpAl;
Delta2_ := cpBs - cpBl;
DeltaT_ := NewtonRaphson_Eqn2(Alfa1_, Alfa2_, Beta1_, Beta2_, Delta1_,
        Delta2_, Newton2_GuessX, Newton2_GuessT, Newton2_MaxIter,
        Newton2_MaxErr); // teplota likvidu Newtonovou metodou
DeltaT_ := DeltaT_ - T; // vysledek: podchlazeni
// korekcní faktor kinetiky
a_ := cAl + cBl + cCl; // zlomky difuzních komponent v tavenině
cAl_ := cAl / a_; // NaAlO2
cBl_ := cBl / a_; // CaAl2O4
cCl_ := cCl / a_; // SiO2
a_ := 4 * XAsEq + 3 * ( 1 - XAsEq ); // zlomky dif. komp.-rostoucí pevná
XAs_ := XAsEq / a_;
XBs_ := ( 1 - XAsEq ) / a_;
XCs_ := ( 3 * XAsEq + 2 * ( 1 - XAsEq ) ) / a_;
// vlastní oprava (v c.. promenných jsou mol. zlomky, NE KONCENTRACE)
Correction1_ := XCs_ / cCl_;

```

```

Correction2_ := ( cAl_ + cBl_ ) / ( XAs_ + XBs_ );
Correction_ := min( Correction1_, Correction2_ ); // oprava na tern. sys.
// KINETIKA - VLASTNI KINETIKA
// RUST
if dGAB < 0 then begin // KKin1 az KKin3 jsou lin. az kub. konstanta:
  dR_ := ( ( 1 - exp( dGAB / RConst / T ) ) / ( 1 - exp( dGB_ / RConst /
    T ) ) ) * DeltaT_ * Correction_ * ( KKin1 * DeltaT_ + KKin2 *
    sqr( DeltaT_ ) + KKin3 * power( DeltaT_, 3 ) ) / Ny_; // [m/s]
  a_ := dR_ * dt * S / ( XAsEq * VmAs + ( 1 - XAsEq ) * VmBs );
  dmA := a_ * XAsEq * MAs; // hmotnosti vykrystal. A a B, kladne
  dmB := a_ * ( 1 - XAsEq ) * MBs;
  result := 1;
end;
// ROVNOVAHA
if dGAB = 0 then begin // dGAB = 0 >>> nic
  dmA := 0;
  dmB := 0;
  result := 0;
end;
// ROZPOUSTENI
if dGAB > 0 then begin
  if XAs = -1 then begin // neni co rozpoustet
    dmA := 0;
    dmB := 0;
    result := 0;
  end else begin // je co rozpoustet, rozp. s-fazi o sloz. XAs, XBs
    // Gibbsova energie reakce (s) ---> (l) pro existující pevnou fazi
    dGAB := MiAl_ - HAs - cpAs * ( T - TRef ) + T * ( SAs + cpAs * ln( T /
      TRef ) ) - ns * RConst * T * ln( XAs ) - XBs * ( 1 - XAs ) * WABs;
    if dGAB >= 0 then begin // stavající pevná se nerozpouští
      dmA := 0;
      dmB := 0;
      result := 0;
    end else begin // stavající pevná se rozpouští
      // kinetika bez korekčního členu na ternární systém
      dR_ := ( ( 1 - exp( dGAB / RConst / T ) ) / ( 1 - exp( dGB_ / RConst / T ) )
        ) * ( KKin1 * DeltaT_ + KKin2 * sqr( DeltaT_ ) + KKin3 *
        power( DeltaT_, 3 ) ) * DeltaT_ / Ny_; // toto je + číslo [m/s]
      dR_ := - dR_; // záporné, o kolik se zmenší "polomer" zrna
      a_ := dR_ * dt * S / ( XAs * VmAs + XBs * VmBs ); // počet molů k
        rozpouštění, záporné
      dmA := a_ * XAs * MAs; // hmotnosti rozpustených A, B, záporné
      dmB := a_ * XBs * MBs;
      result := -1;
    end;
  end;
end;
end;
end;

procedure Growth;
var dmA, dmB: real; // ubytky hmot [Kg] A, B v tavenině, TERMODYN SLOŽKY, KLADNÉ
// PRO KRYSTALIZACI, ZAPORNÉ PRO ROZPOUSTENÍ
dr: real; // změna velikosti zrna za celý časový krok
XXComposition_: real; // složení povrchové vrstvy XX ve formě XAs (termodyn.
// složky), je-li -1: žádná XX fáze neexistuje
XXTemp_: real; // teplota povrchové vrstvy
Action: integer; // dej: 1 = rust, -1 = rozpouštění, 0 = nic
dTauUsed: real; // [s], čas nutný k rozpouštění povrchové vrstvy zrna
dmAFin, dmBFin: real; // skutečné hodnoty nakonec přidane/odebrane na/z XX-
// fáze s respektem k vrstvám zrna. V termodyn. složkách
mAAvailable: real; // mnoz. termodyn. složky A rozpouštěním povrch. slupky [kg]
XAs_, XBs_, XCs_: real; // zlomky A, B, C v pevné fázi, dif. složky
al, a_: real; // mezihodnoty
dT_: real; // prostorová diference teploty, pro podmínku na teplotu
LargeCons1_, LargeCons2_: boolean; // kontroly na konzum. množství z taveniny
begin
  dr := 0;

```

```

dmAFin := 0;
dmBFin := 0;
dTauUsed := 0;
XXTemp_ := T[Gam1];
// VLASTNI DEJ
repeat                                     // slozeni povrchove vrstvy zrna :
  if XXLayersCount >= 1 then XXComposition_ := XXComposition[XXLayersCount - 1]
  else XXComposition_ := -1; // jeste zadna XX-faze
  Action := Kinetics(XXComposition_, cA[Gam1], cB[Gam1], cC[Gam1], XXTemp_, S,
    dmA, dmB, dTau - dTauUsed); // co se bude dit?
// RUST
if Action = 1 then begin
  al := ( 1 / S ) * ( dmA * VmAs / MAs + dmB * VmBs / MBs ); // prirustek
  dr := dr + al;
  if ( dmA + dmB ) > 0 then begin // rust; pro dr = 0 by bylo DIV 0
    Inc(XXLayersCount);
    if XXLayersCount >= XXFieldLength then begin
      XXFieldLength := XXFieldLength + XXFieldInc;
      SetLength(XXLayers, XXFieldLength);
      SetLength(XXComposition, XXFieldLength);
    end;
    XXLayers[XXLayersCount - 1] := al; // mol. zlomek A v nove vrstve:
    XXComposition[XXLayersCount - 1] := ( dmA/MAs ) / ( dmA/MAs + dmB/MBs );
  end;
  dmAFin := dmAFin + dmA;
  dmBFin := dmBFin + dmB;
  dTauUsed := dTau; // zajisti ukonceni rustu ( repeat-cyklus )
end;
// ROVNOVAHA povrchove vrstvy s taveninou nebo neni co rozpoustet
if Action = 0 then begin
  dr := dr; // bez zmeny , dmAFin, dmBFin taky samozrejme bez zmeny
  dTauUsed := dTau; // zajisti ukonceni rustu ( repeat-cyklus )
end;
// ROZPOUSTENI; dmA, dmB (zaporne) je kolik by se stihlo daneho slozeni pevne
// faze rozpustit za dTau
if Action = -1 then begin // dostupne mnozstvi A-slozky v povrchove vrstve:
  mAAvailable := XXComposition_ * MAs * S * XXLayers[XXLayersCount - 1] /
    ( XXComposition_ * VmAs + ( 1 - XXComposition_ ) * VmBs );
  if Abs( dmA ) < mAAvailable then begin // staci rozpustit cast vrstvy
    al := - XXLayers[XXLayersCount - 1] * ( Abs( dmA ) / mAAvailable ); // al
    // ma vyznam zmeny tloustky vrstvy
    dr := dr + al;
    XXLayers[XXLayersCount - 1] := XXLayers[XXLayersCount - 1] + al;
    dmAFin := dmAFin + dmA;
    dmBFin := dmBFin + dmB;
    dTauUsed := dTau; // zajisti ukonceni rustu ( repeat-cyklus )
  end;
  if Abs( dmA ) = mAAvailable then begin // rozpustit prave celou vrstvu
    dr := dr - XXLayers[XXLayersCount - 1];
    dmAFin := dmAFin + dmA;
    dmBFin := dmBFin + dmB;
    dTauUsed := dTau; // zajisti ukonceni rustu ( repeat-cyklus )
    Dec( XXLayersCount );
  end;
  if Abs( dmA ) > mAAvailable then begin // nestaci rozpustit jen jednu
    // vrstvu, nutno rozpustit i dalsi // cast casoveho kroku zatim vyuzita:
    dTauUsed := dTauUsed + ( dTau - dTauUsed ) * mAAvailable / Abs(dmA);
    dr := dr - XXLayers[XXLayersCount - 1];
    dmAFin := dmAFin - mAAvailable; // minus, protoze mAAvailable je kladne a
    // tady jde o rozpousteni
    dmBFin := dmBFin - ( 1 - XXComposition_ ) * MBs * S *
      XXLayers[XXLayersCount - 1] / ( XXComposition_ * VmAs +
        ( 1 - XXComposition_ ) * VmBs ); // tj. "mBAvailable"
    Dec( XXLayersCount );
  end;
end;
until ( dTauUsed >= dTau );
dmA := dmAFin; // vratit do dmA, dmB se kterymi se dal pracuje

```

```

dmB := dmBFin;
// KONTROLA - aby konzum. mnoz. z taveniny nebylo vetsi nez mnoz. dostup. v bunce
// a kontrola na prilis velky prirustek
if ( ( dmA / MAs ) > ( cA[Gama1] * Delta[Gama1] * S ) ) or ( ( dmA / MAs ) >
  ( cC[Gama1] * Delta[Gama1] * S / 3 ) ) then
  LargeCons1_ := true else LargeCons1_ := false; // kontrola na albit
if ( ( dmB / MBs ) > ( cB[Gama1] * Delta[Gama1] * S ) ) or ( ( dmB / MBs ) >
  ( cC[Gama1] * Delta[Gama1] * S / 2 ) ) then
  LargeCons2_ := true else LargeCons2_ := false; // na anoritit
if ( LargeCons1_ = true ) or ( LargeCons2_ = true ) then begin // dohromady
  EToLargeConsumation := true;
  Exit;
end; // kontrola na velikost prirustku, resp. ubytku:
if Abs( dr ) >= ( Delta0 / 2 ) then begin
  EToLargeXXStep := true;
  Exit;
end;
// ZAVISLOST r = r(Tau)
r := r + dr;
Tau := Tau + dTau;
Inc(GrowthSteps);
if GrowthSteps = GrowthFieldLength then begin
  GrowthFieldLength := GrowthFieldLength + GrowthFieldInc;
  SetLength(GrowthFieldR, GrowthFieldLength);
  SetLength(GrowthFieldTau, GrowthFieldLength);
end;
GrowthFieldR[GrowthSteps - 1] := r;
GrowthFieldTau[GrowthSteps - 1] := Tau;
// OKRAJOVE PODMINKY
GVelocity := dr / dTau; // rychlost rustu pevne faze
xGama1 := 0; // velicinu definujeme ve vztaz. soustave s pocatkem na hranici zrna
xKsi := xKsi - dr; // s rustem se pribliz. bod Ksi, kde ma vyznit deformace gridu
// KONCENTRACE Gama2
cA[Gama2+1] := cA[Gama2-1]; // Gama2: v klidu vuci tavenine -> 0 adv. tok
cB[Gama2+1] := cB[Gama2-1];
cC[Gama2+1] := cC[Gama2-1];
// KONCENTRACE Gama1
if ( dmA <> 0 ) or ( dmB <> 0 ) then begin // kontrola na zadny dej
  a_ := ( dmA / MAs ) / ( dmA / MAs + dmB / MBs ); // slozeni krystalizujici /
  // rozpoustejici se pevne faze jako XA v termodyn. slozkach (Ab, An)
  XAs_ := a_ / ( a_ + 3 ); // totez slozeni v A a B a C difuznich slozkach
  XBs_ := ( 1 - a_ ) / ( a_ + 3 );
  XCs_ := ( a_ + 2 ) / ( a_ + 3 );
  GVelocity_ := GVelocity * ( VmAl * XAs_ + VmBl * XBs_ + VmCl * XCs_ ) /
    ( VmAsDif * XAs_ + VmBsDif * XBs_ + VmCsDif * XCs_ ); // lin.
  // rychlost ubyvani taveniny - tj. oprava na ruzne mol. objemy
end else begin
  XAs_ := 0;
  XBs_ := 0;
  XCs_ := 0;
  GVelocity_ := 0;
end;
if ( XAs_ > 0 ) or ( XBs_ > 0 ) or ( XCs_ > 0 ) then begin
  dnA := dmA / MAs / dTau / S; // tj. 1/S * dni/dt
  dnB := dmB / MBs / dTau / S;
  dnC := ( 3 * dmA / MAs + 2 * dmB / MBs ) / dTau / S;
end else begin
  dnA := 0;
  dnB := 0;
  dnC := 0;
end;
// PODMINKA NA TEPLITU Gama2
if bcHeatDirichlet = true then T[Gama2+1] := TGama2; // Dirichletova
if bcHeatNeumann = true then T[Gama2+1] := T[Gama2]; // homog. Neumannova
// PODMINKA NA TEPLITU Gama1
if ( dmA <> 0 ) or ( dmB <> 0 ) then begin // neco krystalizuje
  XAs_ := ( dmA / MAs ) / ( dmA / MAs + dmB / MBs ); // slozeni krystalizujici /
  // rozpoustejici se pevne faze jako XA v termodyn. slozkach

```

```

dT_ := ( - GVelocity / Lambda ) * ( ( XAs_ * ( HAl - HAs + ( T[Gama1] - TRef )
    * ( cpAl - cpAs ) ) + ( 1 - XAs_ ) * ( HBl - HBs + ( T[Gama1] - TRef )
    * ( cpBl - cpBs ) ) ) / ( XAs_ * VmAs + ( 1 - XAs_ ) * VmBs )
    + CHRo[Gama1] * T[Gama1] );
T[Gama1-1] := T[Gama1+1] - dT_ * a_;
end else begin // nic nekrytalizuje -> homog. Neumannova
    T[Gama1-1] := T[Gama1];
end;
end;
end;

```

## B.4. Difúze a transport tepla

```

procedure Diffusion;
var i: integer;
    a_: real; // mezihodnoty
    x_: real; // poloha aktualniho uzlu od fazove hranice
    dcA_, dcB_, dcC_: real; // prostorove difference
    dcA_dt_, dcB_dt_, dcC_dt_: real; // casove difference
    JA_, JB_: real; // dif. toky pro okrajovou podminku
    Volume_, VolumeNew_: real; // objem elementu
    cA_, cB_, cC_: real; // koncentrace na plose Gama1+1
    dcA1_, dcA2_, dcB1_, dcB2_, dcC1_, dcC2_: real; // difference v Gama1 a Gama1+1
    cA1_, cA2_, cB1_, cB2_, cC1_, cC2_: real; // konc. a dif. koef. na hranicich
    DAA1_, DAA2_, DAB1_, DAB2_, DBA1_, DBA2_, DBB1_, DBB2_: real;
    JA1_, JA2_, JB1_, JB2_: real; // dif. toky v bodech Gama1, Gama1+1
    v1_, v2_: real; // advekcni rychlosti na hranicich bunky
begin
    x_ := Celta[Gama1-1] / 2; // nacistani polohy aktualniho uzlu od hr. fazi
    // uzal Gama1
    dcA_ := ( cA[Gama1+1] - cA[Gama1] ) / Celta[Gama1]; // deriv. na hranici
    dcB_ := ( cB[Gama1+1] - cB[Gama1] ) / Celta[Gama1];
    dcC_ := ( cC[Gama1+1] - cC[Gama1] ) / Celta[Gama1];
    cA_ := ( cA[Gama1+1] + cA[Gama1] ) / 2; // konc. na hranici Gama1+1
    cB_ := ( cB[Gama1+1] + cB[Gama1] ) / 2;
    cC_ := ( cC[Gama1+1] + cC[Gama1] ) / 2;
    JA_ := DAA[Gama1] * dcA_ + DAB[Gama1] * dcB_; // dif. toky skrz hranici Gama1+1
    JB_ := DBA[Gama1] * dcA_ + DBB[Gama1] * dcB_;
    v1_ := GVelocity; // rychlosti hranic elementu
    v2_ := GVelocity * ( xKsi - Delta[Gama1] ) / ( xKsi - xGama1 );
    dcA_dt_ := S * ( - dnA + v2_ * cA_ + JA_ ); // zmena latk. mnoz. v bunce Gama1
    dcB_dt_ := S * ( - dnB + v2_ * cB_ + JB_ );
    dcC_dt_ := S * ( - dnC + v2_ * cC_ - ( JA_ * VmAl + JB_ * VmBl ) / VmCl );
    Volume_ := S * Delta[Gama1]; // objem bunky kolem uzlu Gama1 v case t+dt:
    VolumeNew_ := Volume_ + ( v2_ - v1_ ) * S * dTau;
    cANew[Gama1] := ( Volume_ * cA[Gama1] + dcA_dt_ * dTau ) / VolumeNew_;
    cBNew[Gama1] := ( Volume_ * cB[Gama1] + dcB_dt_ * dTau ) / VolumeNew_;
    cCNew[Gama1] := ( Volume_ * cC[Gama1] + dcC_dt_ * dTau ) / VolumeNew_;
    // uzly Gama1+1...Gama2
    for i := Gama1 + 1 to Gama2 do begin
        cA1_ := ( cA[i-1] + cA[i] ) * 0.5; // aprox. koncentraci a dif. koef. -
        cB1_ := ( cB[i-1] + cB[i] ) * 0.5; // v hranici Gama1 (tj. 1-veliciny) -
        cC1_ := ( cC[i-1] + cC[i] ) * 0.5; // a v Gama1+1 (tj. 2-veliciny)
        cA2_ := ( cA[i+1] + cA[i] ) * 0.5;
        cB2_ := ( cB[i+1] + cB[i] ) * 0.5;
        cC2_ := ( cC[i+1] + cC[i] ) * 0.5;
        DAA1_ := ( DAA[i-1] + DAA[i] ) * 0.5;
        DAB1_ := ( DAB[i-1] + DAB[i] ) * 0.5;
        DBA1_ := ( DBA[i-1] + DBA[i] ) * 0.5;
        DBB1_ := ( DBB[i-1] + DBB[i] ) * 0.5;
        DAA2_ := ( DAA[i+1] + DAA[i] ) * 0.5;
        DAB2_ := ( DAB[i+1] + DAB[i] ) * 0.5;
        DBA2_ := ( DBA[i+1] + DBA[i] ) * 0.5;
        DBB2_ := ( DBB[i+1] + DBB[i] ) * 0.5;
        dcA1_ := ( cA[i] - cA[i-1] ) / Celta[i-1]; // deriv. konc. v obou hranicich
        dcB1_ := ( cB[i] - cB[i-1] ) / Celta[i-1];
        dcC1_ := ( cC[i] - cC[i-1] ) / Celta[i-1];
    end

```



```

dcA2_ := ( cA[i+1] - cA[i] ) / Celta[i];
dcB2_ := ( cB[i+1] - cB[i] ) / Celta[i];
dcC2_ := ( cC[i+1] - cC[i] ) / Celta[i];
x_ := x_ + Celta[i-1]; // poloha uzlu a rychlosti advekce v1_ a v2_
v1_ := GVelocity_ * ( xKsi - ( x_ - Delta[i] / 2 ) ) / ( xKsi - xGama1 );
v2_ := GVelocity_ * ( xKsi - ( x_ + Delta[i] / 2 ) ) / ( xKsi - xGama1 );
if ( x_ - Delta[i] / 2 ) > xKsi then v1_ := 0;
if ( x_ + Delta[i] / 2 ) > xKsi then v2_ := 0;
JA1_ := ( DAA1_ * dcA1_ + DAB1_ * dcB1_ ); // toky skrz hranice
JA2_ := ( DAA2_ * dcA2_ + DAB2_ * dcB2_ );
JB1_ := ( DBA1_ * dcA1_ + DBB1_ * dcB1_ );
JB2_ := ( DBA2_ * dcA2_ + DBB2_ * dcB2_ ); // zmeny latk. mnoz. v elementu:
dcA_dt_ := S * ( v2_ * cA2_ - v1_ * cA1_ + JA2_ - JA1_ );
dcB_dt_ := S * ( v2_ * cB2_ - v1_ * cB1_ + JB2_ - JB1_ );
dcC_dt_ := S * ( v2_ * cC2_ - v1_ * cC1_ + ( ( JA1_ - JA2_ ) * VmA1 +
( JB1_ - JB2_ ) * VmB1 ) / VmC1 );
Volume_ := S * Delta[i]; // objem bunky kolem uzlu Gama1 v case t+dt:
VolumeNew_ := Volume_ + ( v2_ - v1_ ) * S * dTau; // nove koncentrace:
cANew[i] := ( Volume_ * cA[i] + dcA_dt_ * dTau ) / VolumeNew_;
cBNew[i] := ( Volume_ * cB[i] + dcB_dt_ * dTau ) / VolumeNew_;
cCNew[i] := ( Volume_ * cC[i] + dcC_dt_ * dTau ) / VolumeNew_;
end;
for i := Gama1 to Gama2 do begin // obnovit
  cA[i] := cANew[i];
  cB[i] := cBNew[i];
  cC[i] := cCNew[i];
end;
end;

procedure Conduction;
var i: integer;
    a_, b_: real; // mezihodnoty
    vx_: real; // rychlost soustavy v danem bode x_
    x_: real;
    d2T_, dT_dt_, dCHRoT_, dCHRo_dt_: real; // difference
begin
  x_ := 0;
  for i := Gama1 to Gama2 do begin // Gama1 a dale
    a_ := Celta[i-1] + Celta[i]; // mezihodnoty pro diferencovani
    b_ := Celta[i-1] * Celta[i]; // druha prostorova der. teploty:
    d2T_ := 2 * ( ( T[i-1] - T[i] ) * Celta[i] + ( T[i+1] - T[i] ) *
      Celta[i-1] ) / ( b_ * a_ );
    dCHRoT_ := ( CHRo[i+1] * T[i+1] - CHRo[i-1] * T[i-1] ) / a_; // prostorova
      // derivace soucinu TepelnaKapacita[J/kg/K]*Hustota*Teplota
    dCHRo_dt_ := ( CHRo[i] - CHRoOld[i] ) / dTau; // casova derivace soucinu
      // Tepelna_Kapacita[J/kg/K] * Hustota
    vx_ := GVelocity_ * ( xKsi - x_ ) / ( xKsi - xGama1 ); // adv. rychlost
    if x_ > xKsi then vx_ := 0;
    x_ := x_ + Celta[i]; // nacistani polohy uzlu: pro rychlosti advekce vx_
    dT_dt_ := ( Lambda * d2T_ + dCHRoT_ * vx_ - T[i] * dCHRo_dt_ ) /
      CHRo[i]; // casova zmena teploty
    TNew[i] := T[i] + dTau * dT_dt_; // nova teplota
  end;
  for i := Gama1 to Gama2 do begin // obnova
    T[i] := TNew[i];
  end;
end;
end;

```

## B.5. Převzorkování sítě a aktualizace materiálových vlastností

```

procedure GridRemesh;
var i, n: integer;
    x_, v1_, v2_: real;
begin
  x_ := 0;
  for i := Gama1 to Gama2 do begin

```

```

n := i; // pri opusteni cyklu index posledni deformovane bunky
v1_ := GVelocity_ * ( xKsi - x_ ) / xKsi; // rychlost leve hranice bunky
x_ := x_ + Delta[i];
if x_ > xKsi then Continue; // prochazi se jen cast gridu, která se deformuje
v2_ := GVelocity_ * ( xKsi - x_ ) / xKsi; // rychlost prave hranice bunky
Delta[i] := Delta[i] - ( v1_ - v2_ ) * dTau; // zmenit velikost
Celta[i-1] := Delta[i-1] / 2 + Delta[i] / 2;
end;
Celta[n] := Delta[n] / 2 + Delta[n+1] / 2; // posled. dvoj. uzlu menicich vzdal.
end;

procedure UpdateMaterialProp;
var i: integer;
a_: real; // mezihodnoty
XAl_, XBl_, XCl_: real; // mol. zlomky difuznich komponent A, B, C
DAL_: real; // difuzni koef Al pro urceni matice
Ny_: real; // viskozita taveniny
XSiO2_, XNaAlO2_, XCaO_, XAl2O3ex_: real; // sloz. v kompon. viskozit. modelu
XAl2O3_: real; // XAl2O3 ze souctu Al2O3, SiO2 pro vypocet aktiv. energie
Ea_: real; // aktivacni energie pro difuzi Al
begin
// nastaveni CHRo a CHRoOld, pole soucinu Tepelna_Kapacita_[J/kg/K]*Hustota,
// soucasne a v predchazejicim case, inicializujeme stejne
for i := Gamal to Gama2 + 1 do begin
a_ := cA[i] + cB[i] + cC[i]; // mol. zlomky dif. slozek
XAl_ := cA[i] / a_;
XBl_ := cB[i] / a_;
XCl_ := cC[i] / a_;
CHRoOld[i] := CHRo[i]; // tepelne kapacity jsou difuznich slozek a v J/mol/K:
CHRo[i] := ( cpA_l * XAl_ + cpB_l * XBl_ + cpC_l * XCl_ ) /
( VmAl * XAl_ + VmBl * XBl_ + VmCl * XCl_ );
end;
// nastaveni CHRo a CHRoOld v Gamal-1. Slozeni je zde imaginarni, proto -
CHRoOld[Gamal - 1] := CHRo[Gamal - 1]; // pouzity stejne hodnoty jako v Gamal
CHRo[Gamal - 1] := CHRo[Gamal];
// nastaveni difuznich koeficientu
for i := Gamal to Gama2 + 1 do begin
a_ := cA[i] + 2 * cB[i] + cC[i]; // z dif. komponent na komp. viskoz. modelu
XNaAlO2_ := cA[i] / a_;
XSiO2_ := cC[i] / a_;
XCaO_ := cB[i] / a_;
XAl2O3ex_ := XCaO_; // viskozita:
Ny_ := ( -6.83 * XSiO2_ - 14.71 * XAl2O3ex_ - 19.76 * XCaO_ - 8.43 * XNaAlO2_ )
+ ( 18.14 * XSiO2_ + 32.61 * XAl2O3ex_ + 22.64 * XCaO_ + 16.12
* XNaAlO2_ ) * 1000 / T[i] + exp( ( 21.73 * XAl2O3ex_ - 69.92 * XCaO_
- 3.16 * XNaAlO2_ ) + ( 2.16 * XSiO2_ - 22.10 * XAl2O3ex_ + 67.12
* XCaO_ ) * 1000 / T[i] );
DAL_ := KDifKoeff1 * exp( KDifKoeff2 * Ny_ ) * 10e-11; // D za T = 1773 K
a_ := cC[i] + cB[i]; // aktivacni energie // prepocet na SiO2 a Al2O3
XAl2O3_ := cB[i] / a_;
XSiO2_ := cC[i] / a_;
Ea_ := ( KEaKoeff1 * ( XSiO2_ / XAl2O3_ ) + KEaKoeff2 ) * 1000; // aktiv. E (J)
if XSiO2_ / XAl2O3_ > Si_AlLim then Ea_ := EaLim * 1000;

DAL_ := DAL_ * exp( Ea_ / RConst / 1773 - Ea_ / RConst / T[i] ); // prep. na T
// matice Dij
DAA[i] := DAL_;
DBB[i] := DAL_;
DAB[i] := 0;
DBA[i] := 0;
end;
DAA[Gamal-1] := DAA[Gamal]; // Dij v hranici (imaginarni slozeni)
DAB[Gamal-1] := DAB[Gamal];
DBA[Gamal-1] := DBA[Gamal];
DBB[Gamal-1] := DBB[Gamal];
end;
end;

```

## B.6. Simulace jednoho časového kroku krystalizace

Tato procedura obsahuje sestavení všech dílčích rutin do podoby, která umožňuje kompletní výpočet jednoho časového kroku růstu zrna.

```
procedure GrowthSimulation;  
begin  
  Init;  // inicializace, kod není součástí přílohy  
  // jeden časový krok  
  Growth;  // příloha B.3  
  Diffusion;  // příloha B.4  
  Conduction;  // příloha B.4  
  GridRemesh;  // příloha B.5  
  UpdateMaterialProp;  // příloha B.5  
  HandleExceptions;  // obsluha chyb, kod není součástí přílohy  
end;
```